

**PHOTOCHEMIE von DIMETHYLNITROSAMIN
IN DER GASPHE**

**INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II
DER UNIVERSITÄT ZÜRICH**

**VON
GEORG GEIGER
AUS KONSTANZ
(BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND)**

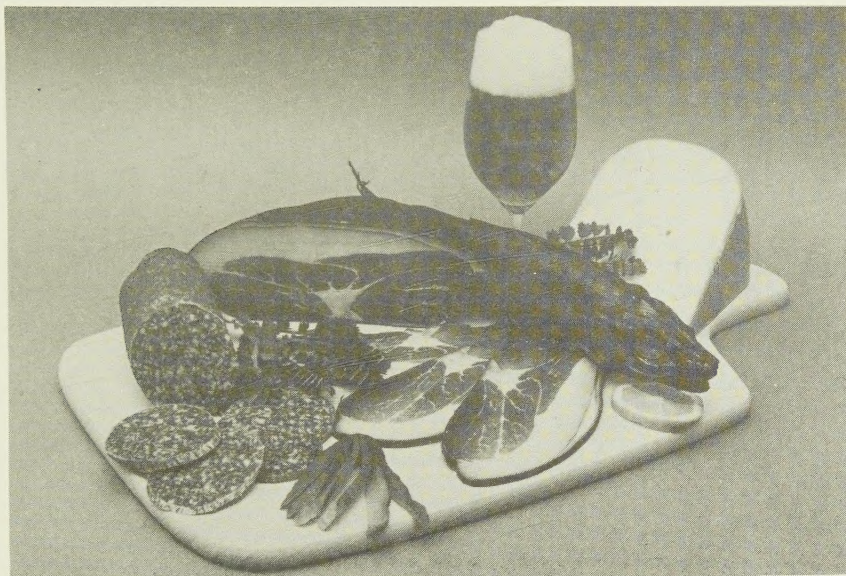
**BEGUTACHTET VON HERRN
Prof. Dr. J. ROBERT HUBER**

ZÜRICH 1981

difo-druck bamberg



NITROSAMINES



„Nitrosamine auch im Schinken“

stz. HEIDELBERG. In Bier und in einigen anderen Lebensmitteln haben Wissenschaftler des Deutschen Krebsforschungszentrums (DKFZ) in geringen Mengen krebserregende Stoffe, sogenannte Nitrosamine, entdeckt. Wie die Forscher am Mittwoch vor der Presse in Heidelberg mitteilten, sind diese Substanzen vor allem in dunklen Biersorten, aber auch in gepökelttem Fleisch und in Schinken enthalten. Professor Rudolf Preussmann vom DKFZ in Heidelberg wies jedoch darauf hin, daß die Ergebnisse noch ausgewertet werden müßten. Die Nitrosamine seien ein Risiko, dessen Gewicht noch nicht abzuschätzen sei. (Siehe Seite 3.)

Murder by nitrosamine

Nitrosamines: assessing the relative risk

In bestimmten Biersorten ...

HAMBURG (dpa) In bestimmten Biersorten sind nach einer Studie des Heidelberger Krebsforschungszentrums (DKFZ) krebserregende Stoffe gefunden worden. Dies teilte der „Stem“ mit. Der Chemiker Professor Preußmann hat danach in 111 von 158 untersuchten Biersorten und -marken sogenannte Nitrosamine entdeckt, die nach Ansicht der Experten zu den Krebserregern zählen.

N-Nitroso Compounds: Detection in Ambient Air

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Leicht gesagt:

Wer mehr sagt, als er tut, predigt.

Wer weniger sagt, als er tut, lügt.

Wer sagt, was er tut, ist eitel. Wer tut,
was er sagt, ist gut.

Martin Walser

**PHOTOCHEMIE von DIMETHYLNITROSAMIN
IN DER GASPHERE**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

**ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER**

**PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II
DER UNIVERSITÄT ZÜRICH**

VON

GEORG GEIGER

AUS KONSTANZ

(BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND)

BEGUTACHTET VON HERRN

Prof. Dr. J. ROBERT HUBER

ZÜRICH 1981

difo-druck bamberg

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	8
I. EINLEITUNG	10
I.1. Allgemeines	10
I.2. Molekülgeometrie und elektronische Struktur	13
I.2.1. Absorptionsspektroskopie	14
I.2.2. IR-Spektroskopie	15
I.2.3. NMR-Spektroskopie	17
I.2.4. Elektronenbeugungs-, Röntgenstruktur- und Mikrowellenspektroskopie	18
I.2.5. PES und quantenchemische Berechnungen	22
I.3. Thermochemie	25
I.4. Photochemie	27
I.4.1. Photochemie in Lösung	27
I.4.2. Photochemie in Gasphase	30
I.5. Chemie in der Atmosphäre	32
I.6. Analytik	36
I.7. Zusammenfassung und Zielsetzung	40
II. EXPERIMENTELLES	43
II.1. Substanzen	43

II.2.	Geräte	47
II.2.1.	Hochvakuumanlagen	47
II.2.2.	Photolysezellen	49
II.2.3.	Bestrahlungsapparaturen	50
II.2.4.	Messung der Lichtintensität	51
II.2.5.	Spektrophotometer	52
II.2.6.	Kapillarsäulen-GC-MS System	52
II.3.	Methoden	58
II.3.1.	Abfüllen und Mischen	58
II.3.2.	Quantitative Messungen	63
II.3.2.1.	Messungen mit dem GC-MS Analysen- system	63
II.3.2.2.	Bestimmung der Zersetzungsquanten- ausbeute	67
II.3.2.3.	Kinetische Messungen	69
II.3.3.	Bestimmung der Bestrahlungsinten- sität	69
II.3.3.1.	Aceton-Actinometrie	70
II.3.3.2.	Ferrioxalat-Actinometrie	70
II.3.4.	Absorption und Extinktionskoeffi- zienten	71
II.3.4.1.	Messung mit dem UV-Spektrophotometer	71
II.3.4.2.	Messung mit dem Radiometer	74
II.3.5.	Gasanalysen	75
II.3.5.1.	Allgemeines	75
II.3.5.2.	Nachweis leicht flüchtiger Gase	77
II.4.	Empfindlichkeit der Kapillarsäulen-GC-MS- Methode	78
II.4.1.	Beschreibung der Empfindlichkeits- messung	78

II.4.2. Ergebnisse	79
II.4.3. Vergleiche und Folgerungen	82
II.5. Sicherheit	85
III, ERGEBNISSE	88
III.1. Photophysikalische Ergebnisse	88
III.1.1. Absorptionsspektrum	88
III.1.2. Emissionsspektrum	90
III.1.3. Kinetische Aussagen und Zersetzung- quantenausbeute	92
III.2. Photochemische Ergebnisse	95
III.2.1. Einstrahlung in die $S_1 \rightarrow S_0$ Bande bei 363.5 nm	95
III.2.2. Einstrahlung in die $S_2 \rightarrow S_0$ Bande bei 248.1 nm	101
III.2.2.1. Photolyse von DMN ohne Fremdgase	101
III.2.2.2. Photolyse von DMN in Anwesenheit von Sauerstoff	110
III.2.2.3. Photolyse von DMN in Anwesenheit von Stickstoff	111
III.2.2.4. Photolyse von TMH in Anwesenheit von NO	112
III.2.3. Zusammenfassung	114
IV, DISKUSSION	117
IV.1. Photophysikalische Prozesse	117
IV.2. Kinetik des photochemischen Zerfalls bei Ein- strahlung in die $S_1 \rightarrow S_0$ Bande	119
IV.3. Photochemische Reaktionen	122

IV.3.1.	Reaktionen bei Einstrahlung in die S_1+S_0 Bande	122
IV.3.1.1.	Molekularer Sauerstoff als Radikalfänger	125
IV.3.1.2.	^{15}NO als Radikalfänger	132
IV.3.1.3.	Bildung von Tetramethylhydrazin als Konkurrenzreaktion	133
IV.3.2.	Reaktionen bei Einstrahlung in die S_2+S_0 Bande	134
IV.3.2.1.	Identifizierung des Formaldoxims als Photolyseprodukt	134
IV.3.2.2.	Identifizierung des N-Methylen-Methylamins	141
IV.3.2.3.	Bildung von H_2 , N_2 , NO und N_2O	145
IV.3.2.4.	Beziehungen zum Smog-Mechanismus	146
V. MECHANISMEN		148
V.1.	Mechanismen bei Einstrahlung in die S_1+S_0 Bande	148
V.2.	Mechanismen bei Einstrahlung in die S_2+S_0 Bande	149
V.3.	Schematische Darstellung der Reaktionswege bei Einstrahlung in die S_2+S_0 Bande	150
VI. DANK		151
VII. LITERATURVERZEICHNIS		153
Lebenslauf		

ZUSAMMENFASSUNG

Das photochemische Verhalten von Dimethylnitrosamin (DMN) in der verdünnten Gasphase ($p \sim 1$ Torr) unter dem Einfluss von kürzer- und längerwelliger UV-Strahlung wurde untersucht. Die Produktanalyse erfolgte mit der Kapillarsäulen-GC-MS Methode. Die Empfindlichkeit der zur Anwendung gelangten Gerätekombination lag bei $< 10^{-12}$ Mol DMN.

Das Gasphasenabsorptionsspektrum ist charakterisiert durch einen $S_1(n\pi^*) \rightarrow S_0$ Übergang mit einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 68 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 363.5 nm, sowie einem $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ Übergang mit $\epsilon = 4600 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 227 nm. Die photochemische Instabilität des DMN im längerwelligen Absorptionsbereich konnte mit Hilfe quantitativer massenspektrometrischer Analyse unter Verwendung von ^{15}NO nachgewiesen werden. Die Zersetzungs- oder Disproportionierungsquantenausbeute ϕ_z ist 1.03 ± 0.10 . Emissionen wurden keine beobachtet. Das Dimethylaminradikal und NO konnten als Primärprodukte identifiziert werden, was auf einen N-N Bindungsbruch hinweist.



Ohne Fremdgaszusatz verläuft die Primärreaktion vollständig reversibel. In Anwesenheit von Sauerstoff konnte die Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$ als einzigem Photolyseprodukt nachgewiesen werden. Bei Zugabe von inerten Fremdgasen war kein Einfluss auf die Produktbildung feststellbar.

Bei Einstrahlung in die kürzerwellige Absorptionsbande liegen offensichtlich C-N und N-N Bindungsbrüche vor. Folgende Photolyseprodukte wurden eindeutig identifiziert: H_2 , N_2 , NO , N_2O , $\text{CH}_2=\text{NOH}$, $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_2=\text{NH})_{\text{poly}}$. Für die leicht flüchtigen Gase konnte ein Volumenverhältnis von $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{NO}:\text{N}_2\text{O} = 2:2:10:1$ ermittelt werden. Bei Zugabe von Sauerstoff war die Bildung von H_2CO , CH_3ONO , CH_3NO_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$ zu beobachten, während das Vorkommen von leicht flüchtigen Gasen unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden konnte. Die Photolyse von DMN in Anwesenheit von Stickstoff führte zur bevorzugten Bildung von $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$ und dessen Trimeren. Es wurden verschiedene Mechanismen diskutiert, wobei die als wahrscheinlich geltenden Reaktionsschritte am Schluss der Arbeit nochmals gesondert aufgeführt wurden.

I. EINLEITUNG

I.1. ALLGEMEINES

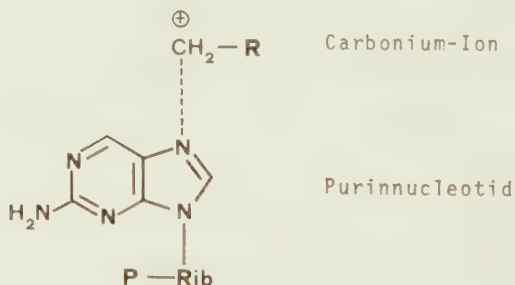
Obwohl die einfachste N-Nitrosoverbindung, das Dimethylnitrosamin (DMN), bereits seit 1875 bekannt ist, spielten diese Verbindungen bis zum Beginn der sechziger Jahre dieses Jahrhunderts weder in der Chemie noch bezüglich ihrer biologischen Wirkungen eine wesentliche Rolle. Nitrosamine werden in vivo gebildet durch Nitrosation von Aminen. Ihre Darstellung im Labor aus sekundären oder tertiären Aminen (1,2) und Nitrosierungsmitteln erfolgt in sauren, wässrigen Lösungen mit meist sehr guten Ausbeuten.



Seit Magee und Barnes im Jahre 1956 erstmals über die karzinogene Wirkung von DMN berichteten (3), sind N-Nitrosoverbindungen (Nitrosamine, Nitrosamide, N-Nitrosoharnstoffe) in den letzten zwei Jahrzehnten zusehends in den Verdacht geraten, eines der gefährlichsten Umweltgifte zu sein. Von den über 100 in Tierversuchen getesteten N-Nitrosoverbindungen erwiesen sich all jene als karzinogen, die über ein disponibles Kohlenstoffatom in α -Stellung zum Aminstickstoff verfügen (4). Da sich bis heute keine Säugetierart gegenüber diesen potenten, oft organspezifischen Karzinogenen als resistent erwies (5,6), geht man davon aus, dass sie beim Menschen ähnliche biologische Wirkungen hervorrufen,

wie bei den Versuchstieren. 1 ppm gilt bereits als potentiell karzinogene Noxe (7).

Als wahrscheinlicher Mechanismus für die karzinogene Primärwirkung der Nitrosamine gilt die Alkylierung von Nukleinsäuren (4,5). Innerhalb des biochemischen Reaktionsablaufs erfolgt zuerst eine enzymatische α -C-Hydroxylierung, die dann gefolgt von einer Dealkylierung und unter anschließender Abspaltung von Wasser zum Diazookalkan ($N-N-CH-R$) führt. Bei Anwesenheit von H^+ -Ionen bildet sich das Alkyldiazonium-Ion, das dann in die eigentliche "Wirkform", das direkt alkylierend wirkende Carbonium-Ion und Stickstoff, zerfällt.



Die Organotropie der N-Nitrosoverbindungen führte zu intensiven Untersuchungen über ihre Bildung und ihr Vorkommen in der menschlichen Umwelt. Neben ihrem natürlichen Vorkommen in einigen Pflanzen (8,9) entstehen sie in Nahrungsmitteln aus den natürlicherweise dort vorkommenden Aminen und zugesetztem oder aus Nitrat entstandenem Nitrit (10,11). Fortlaufende Verbesserungen der Messverfahren und der Messmethodik ermöglichen den Nachweis ihrer Bildung aus Pharmaka

im menschlichen Magen (12,13) und lieferten den Beweis ihres Vorhandenseins in Kosmetika (14), Pestiziden (15), Schleifmitteln (16) und Tabakrauch (17,18). Jedoch erst seit Anfang der siebziger Jahre verfügt man über analytische Methoden, die Routinebestimmungen von Spuren Mengen im Bereich von ppb-Konzentrationen ermöglichen.

Das Vorkommen von N-Nitrosoverbindungen in unserer Umwelt erhielt mit dem Nachweis der Nitrosamine in der Troposphäre eine völlig neue Perspektive. Im Bereich von chemischen Industriebetrieben, in denen Dimethylamin oder DMN verarbeitet wurden, konnten Nitrosamine als Luftverunreinigungen ermittelt werden (19,20). Das Problem einer möglichen Nitrosaminbildung in der Luft wurde jedoch nicht als kommunalhygienisches, sondern als arbeitshygienisches Problem gesehen, da die zur Bildung der Nitrosamine benötigten Konzentrationen an Ausgangsstoffen nur in Katastrophenfällen vorhanden seien.

Mit dieser Annahme nicht im Einklang stehen die Behauptungen über das Vorkommen von Nitrosaminen in bewohnten Gebieten einiger amerikanischer Grosstädte, die von keinem industriellen Verursacher direkt tangiert wurden (21). Die angegebenen Werte, primär DMN, lagen zwischen 16 und 760 ng/m³. Die Ursache für die in Wohn- und Geschäftsvierteln ermittelten Konzentrationen konnten nicht aufgeklärt werden.

Aus der Sicht der öffentlichen Gesundheit gilt die Entdeckung der Nitrosamine in Gebieten, wo es keine bekannten industrielle Emittenten gibt, als sehr alarmierend. Die in

der Atemluft gefundenen Mengen machen deutlich, dass, wenn ein Mensch dauernd solchen Nitrosaminkonzentrationen ausgesetzt ist, er unter Umständen eine weit grössere Menge dieser Verbindungen zu sich nimmt, als dies z.B. bei mit Nitrit behandelten Lebensmitteln der Fall ist (22). Mit der Entdeckung von Nitrosaminen in der Atemluft von Grosstädten erhoffte man sich Hinweise, welche die statistisch nachweisbare Korrelation zwischen Krebshäufigkeit und Stickstoffdioxidgehalt der Atmosphäre erklären könnten (23).

I.2. MOLEKÜLGEOMETRIE UND ELEKTRONISCHE STRUKTUR

Die Aufklärung der strukturellen Daten des DMN erschien von besonderem Interesse, da es sich hier um ein typisches und zugleich sehr einfaches Molekül mit einem stark wirkenden Elektrohendonator (Aminogruppe) und einem, sich in unmittelbarer Nachbarschaft befindlichen, kräftigen Akzeptor (Nitrosogruppe) handelt.



Diese Konstellation deutet schon nach der von Ingold in der organischen Chemie eingeführten Mesomerielehre auf einen Ladungsfluss zwischen diesen beiden funktionellen Gruppen

hin. Die erwartete mögliche intramolekulare Ladungsverschiebung sollte nicht nur bestimmend sein für das chemische Verhalten des DMN, sondern müsste sich auch in deutlichen Anomalien der verschiedenen Strukturdaten bemerkbar machen.

Genauere Aussagen über das DMN-Molekül stehen jedoch erst seit relativ kurzer Zeit zur Verfügung, da ein enger Zusammenhang zwischen der Erforschung von strukturellen Daten und der instrumentellen Weiterentwicklung spektroskopischer Messgeräte besteht. Erst gegen Ende der sechziger Jahre, nachdem konkrete Daten aus Infrarot-, Raman-, Kernresonanz- und elektronischen Absorptionsmessungen vorlagen, war man der detaillierten Aufklärung des strukturellen Aufbaus des DMN nähergekommen. Die Anwendung von Photoelektronenspektroskopie, Elektronenbeugungs-, Röntgenstruktur- und Mikrowellenanalyse ergab dann bis Mitte der siebziger Jahre, zusammen mit den quantenchemischen Berechnungen, ein ziemlich umfassendes Bild über die Struktur des DMN.

I.2.1. ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Absorptionsmessungen von DMN wurden fast nur in verdünnten Lösungen mit Lösungsmitteln unterschiedlichster Art durchgeführt (24,25,26,27). In Abhängigkeit von der Polarität der Lösungsmittel zeigt das DMN im Bereich von 360 nm ein schwaches, strukturiertes Absorptionsmaximum mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von etwa $100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und einem stärkeren, strukturlosen Maximum im Bereich von 230

nm, dessen molarer Extinktionskoeffizient bei rund 5000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ liegt.

Einzig Tanaka und Mitarbeiter (28) veröffentlichten ein Gasphasenabsorptionsspektrum von der kürzerwelligen Absorptionsbande des DMN, gaben allerdings keine genauen Versuchsdaten an. Auch sie fanden eine strukturierte Bande bei 377 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $50 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, sowie ein starkes Maximum bei 227 nm ($\epsilon = 5200 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) und einem dritten Absorptionspeak bei 205 nm mit $\epsilon = 2350 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die kürzerwellige Bande stammt von einem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang der Nitrosogruppe, während das längerwellige, strukturierte Maximum einem $n \rightarrow \pi^*$ Übergang zugeordnet werden kann. Dieses Maximum verschiebt sich in protischen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol) in den Bereich kürzerer Wellenlängen und seine Struktur ist dann weniger ausgeprägt (29). Der in der Gasphase zusätzlich gefundene Absorptionspeak bei 206 nm wird als $n \rightarrow \pi^*$ Übergang von der Dimethylaminogruppe angesehen (30).

I.2.2. IR-SPEKTROSKOPIE

Nachdem bereits vor mehr als dreissig Jahren mit der IR-spektroskopischen Untersuchung von DMN begonnen wurde, konnten detaillierte Angaben von Haszeldine und Mitarbeitern (24,25) und von Tarte (31) erst in den Jahren 1954 und 1955 veröffentlicht werden. Die von ihnen ermittelten auffallenden Unterschiede zwischen den Spektren von DMN

in Gasphase ($> 100^{\circ}\text{C}$) und den Aufnahmen von der reinen, flüssigen Substanz erklärten sie mit der Annahme, dass dipolare Wechselwirkungen vorhanden sein könnten oder aber im kondensierten Zustand sich Dimere bilden. Looney und Mitarbeiter (32) schlossen sich dieser Aussage an, indem sie mehrere IR-Banden als Folge eines Monomer-Dimer-Gleichgewichts deuteten.

Widerlegt wurden diese Postulate 1963 durch UV-Absorptionsmessungen (26) und durch das Studium der Lösungsmittelabhängigkeit der IR-Spektren einer Reihe unterschiedlicher Nitrosamine durch Williams und Mitarbeiter (33), die mit ihrer Arbeit die N=O und N-N Gerüstschwingungen nachwiesen. Die Ermittlung isotoper Schwingungsspektren (34,35) erlaubte dann die Trennung der Gerüstschwingungen von den Schwingungen der Methylgruppen und somit eine eindeutige Interpretation der IR-Spektren.

Zusammen mit Ramanspektren (35), die depolarisierte, zu Gerüstschwingungen gehörende Streulinien aufwiesen, und mit bereits früher erfolgten Elektronenbeugungsmessungen (36,37) an DMN in Gasphase konnte die Planarität des Molekülgerüsts nachgewiesen werden und damit die Zuweisung des Systems zur C_s -Symmetrie erfolgen. Von 27 Normalschwingungen sind 18 Schwingungen den beiden Methylgruppen zuzuordnen, während 9 Schwingungen auf das Molekülgerüst zurückzuführen sind. Alle 27 Schwingungen sind IR- und Raman-aktiv. Die qualitativ getroffenen Charakterisierungen einiger Gerüstschwingungen wurden später mit einer Normalkoordinatenanalyse

quantitativ bestätigt (38). Nachfolgend sind die wichtigsten, von gasförmigem DMN aufgenommenen IR-Schwingungsfrequenzen aufgeführt (35):

$\nu_{CH} = 2960 \text{ cm}^{-1}$	Valenzschwingung
$\nu_{NO} = 1487 \text{ cm}^{-1}$	Gerüstschwingung
$\nu_{CN} = 1294 \text{ cm}^{-1}$	Gerüstschwingung
$\nu_{NN} = 1015 \text{ cm}^{-1}$	Gerüstschwingung.

1.2.3. NMR-SPEKTROSKOPIE

Das NMR-Spektrum des DMN in Lösung besteht aus zwei Singlets (32,39,40), was auf eine Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen hinweist. Die Beobachtung zweier separater Methylresonanzen beruht auf ungleichen induktiven Effekten der Methylgruppen (32) und unterschiedlichen elektrischen Feldeffekten (41), verursacht durch verschiedene Distanzen zwischen den Methylgruppen und dem Sauerstoffatom. Verschiedene Distanzen sind jedoch nur dann gegeben, wenn die freie Drehbarkeit der N-N Bindung eingeschränkt ist. Der primäre Grund für die eingeschränkte Drehbarkeit wird einem partiellen Doppelbindungscharakter zwischen den beiden Stickstoffatomen zugeschrieben, der aus der Überlappung zweier p-Orbitale von den Stickstoffatomen herrührt (32,41,42). Für DMN in Lösung fand man eine Rotationsbarriere von 23 kcal Mol^{-1} (32) bzw. $25,5 \text{ kcal Mol}^{-1}$ (41,43), während für DMN in der Gasphase ein Wert von $21,1 \text{ kcal Mol}^{-1}$ ermittelt wurde (42).

Im Vergleich hierzu liegt die Rotationsbarriere von $(\text{CF}_3)_2\text{NNO}$ bei etwa 5 kcal Mol^{-1} (44), bedingt durch die stark elektronenziehenden Gruppen (siehe Tabelle 1).

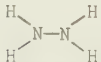
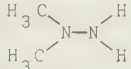
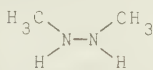
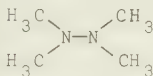
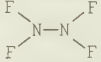
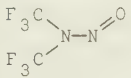
Molekül	N—N in kcal Mol ⁻¹	C—N in kcal Mol ⁻¹	Lit.
 (g)	2.8		(45)
 (g)	3 ± 1 (a.)	4.7 (b.)	(46 a., b.)
 (s)	5.0	3.3	(47)
 (g)	>3	3.3	(48)
 (g)	>3		(49)
 (l)	5		(44)

Tabelle 1: Vergleich von Rotationsbarrieren

1.2.4. ELEKTRONENBEUGUNGS-, RÖNTGENSTRUKTUR- UND MIKROWELLENSPEKTROSKOPIE

Elektronenbeugungsuntersuchungen über die Struktur des in Gasphase vorliegenden DMN zeigten, dass der gegenüber der Mesomerieform I verkürzte Bindungsabstand in der Mesomerieform II durch einen verstärkten Elektronenfluss von der

Dimethylamino- zur Nitrosogruppe eine festere Bindung zwischen den beiden funktionellen Gruppen erlaubt (36). Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechneten Rademacher und Stolevik (37), dass die Gerüstatome des DMN koplanar angeordnet sein müssen.

Strukturparameter	Erwartungswerte (52)	Elektronenbeugung (37)	Mikrowellen (51)	Röntgenstr. (50)
r_{NO}	1.39-1.41 Å (N-O) 1.16-1.20 Å (N=N)	1.334 Å	1.334 Å	1.360 Å
r_{NN}	1.45 Å (N-N) 1.16-1.20 Å (N=N)	1.344 Å	1.337 Å	1.333 Å
r_{CH}		1.461 Å	1.443 Å _{syn} 1.482 Å _{ant}	1.461 Å
r_{CH}		1.113 Å	1.085 Å	
$\angle ONN$		113.6 °	114.3 °	114 °
$\angle NCH$		109.6 °	111.3 °	
$\angle CNC$		123.2 °	122.6 °	120 °
$\angle CNN_{ant}$		116.4 °	116.0 °	117.4 °
$\angle CNN_{syn}$		120.2 °	121.4 °	122.6 °

Tabelle 2: Bindungslängen und Bindungswinkel

Die planare Anordnung und der mögliche intramolekulare Ladungsfluss im DMN Molekül spiegelt sich auch in den Bindungslängen (37,50,51) wieder (Tabelle 2). Während die Erwartungswerte für eine reine N-N Einfachbindung bei 1.45 Å und für eine reine N=N Doppelbindung zwischen 1.16 und 1.20 Å liegen (52), fand man für die Bindungslänge zwischen dem Dimethylaminstickstoff und dem Nitrosostickstoff einen Wert von etwa 1.33 Å. Ähnlich verhält es sich mit der Bindungs-

länge von ungefähr $1.23 \text{ \AA}$ zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom der Nitrosogruppe. Quantitativ geklärt werden konnten die Bindungseigenschaften des DMN in der Gasphase durch die Berechnung eines allgemeinen harmonischen Valenzkraftfeldes (38). Dabei zeigte die Verteilung der potentiellen Energie auf die wichtigsten Kraftkonstanten eine starke Konjugation zwischen der N-N und der N=O Bindung an und die gegenüber einer Einfachbindung grössere Torsionskraftkonstante weist ebenfalls auf einen Bindungsausgleich innerhalb des NNO-Gerüstes hin.

Beim Vergleich zwischen den DMN-Strukturdaten aus der bei -130°C durchgeführten Röntgenstrukturanalyse (50) und den bei $+100^\circ\text{C}$ erhaltenen Gasphasendaten der Elektronenbeugungsanalyse (36, 37) sind keine bedeutenden Unterschiede erkennbar. Die Erhöhung des N-N Bindungsabstandes bzw. die Erniedrigung des N=O Bindungsabstandes gegenüber dem freien Molekül in der Gasphase sprechen für eine deutliche Stärkung des Anteils der polaren Grenzstruktur II am Bindungszustand des kristallinen Moleküls.

Scappini und Mitarbeiter ermittelten aus den Mikrowellenspektren (51, 53) eine Abweichung des Grundgerüstes von der Planarität von maximal ± 1 Grad. Ihre aus mehreren Berechnungsarten erhaltenen Bindungslängen und Bindungswinkel (Abb. 1) liegen im Bereich der durch Elektronenbeugung erhaltenen Strukturdaten, scheinen aber eine noch grössere Genauigkeit zu besitzen.

MOLEKÜLSTRUKTUR

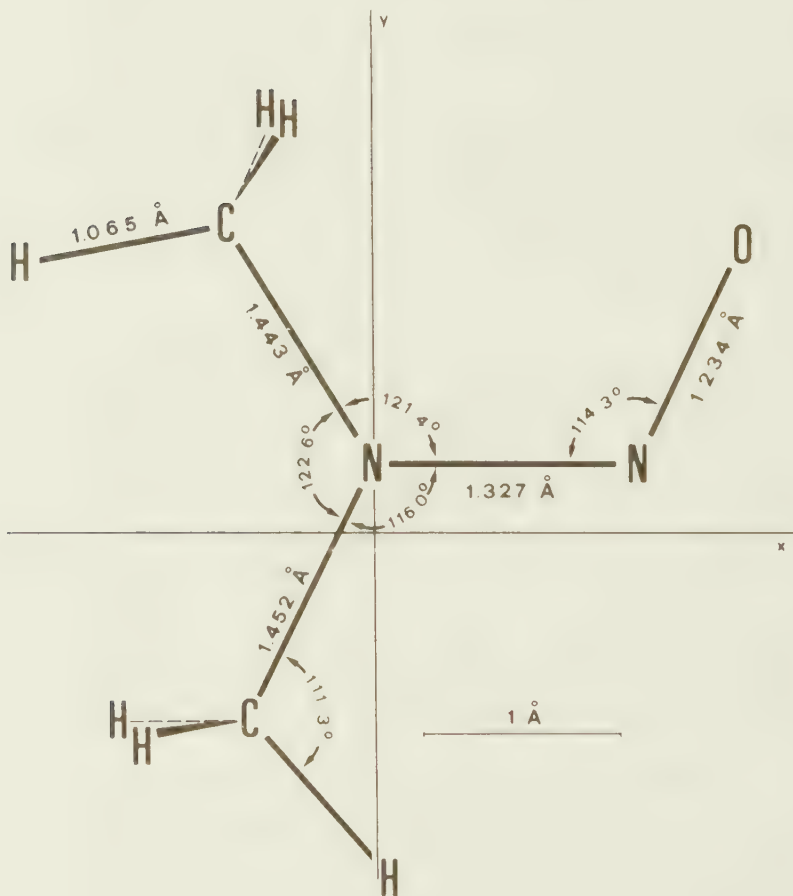


Abb. 1: Molekülstruktur des DMN nach Lit.(51) und (53).

I.2.5. PES UND QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN

Für den Grundzustand wurde die elektronische Struktur, die Orbitalenergien und die Ionisationsenergien mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen, speziell unter Anwendung des CNDO/2- (27,54), CNDO/S- (27) oder INDO-Verfahrens (55), bestimmt. PES-Spektren und berechnete Orbitalenergien zeigen, dass das besetzte Nitroso- π -Orbital das Orbital mit der höchsten Energie ist. Das zweithöchstbesetzte Orbital ist ein in der Nitrosogruppe lokalisiertes n-Orbital. Die Ionisationsenergien für das tiefste Energieband liegen bei 9 eV.

Obergänge	Obergangsenergien in cm^{-1}	Oszillatorstärke f	Obergänge	Obergangsenergien in cm^{-1}
$S_1(n, \pi^*) + S_0$	19 800	0.004	$T_1 + S_0$	14 000
			$T_2 + S_0$	16 200
			$T_3 + S_0$	40 700
$S_2(\pi, \pi^*) + S_0$	41 800	0.39		
$S_3 + S_0$	51 950	0.012		
$S_4 + S_0$	70 800	0.013		

Tabelle 3: Elektronische Obergangsenergien (56)

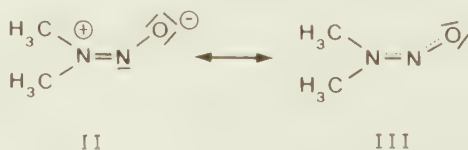
INDO/1-Berechnungen über DMN im angeregten Zustand wurden von Huber und Weiss (56) durchgeführt (Tabelle 3). Sie fanden als längstwelligste Absorptionsbande einen schwachen n, π^* -Übergang (f : 0.004) im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums. Der zweite elektronische Übergang ($\pi \rightarrow \pi^*$) scheint eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit zu besitzen

(f: 0.39), was in Übereinstimmung stehen würde mit der in den elektronischen Absorptionsspektren erhaltenen Bande im Bereich von 230 nm.

$\begin{array}{c} \text{C}_4 \\ \diagup \\ \text{C}_5 - \text{N}_3 = \text{N}_2 = \text{O}_1 \end{array}$	O ₁	N ₂	N ₃	C ₄	C ₅
Lit. (27)	-0.238	+0.154	-0.078	+0.094	+0.0097
Lit. (55)	-0.263	+0.160	-0.081	+0.167	+0.162

Tabelle 4: Ladungsdichten

Die berechneten Ladungsdichten im elektronischen Grundzustand (27,55) ergaben einen elektronegativen Sauerstoff, einen elektropositiven Nitrosostickstoff und einen leicht elektronegativen Aminostickstoff (Tabelle 4). Diese Ladungsverteilung kann zu leichten Verwirrungen bei der Bestimmung der Resonanzform des DMN-Moleküls führen. Eine positive Ladung am Aminostickstoff verlangt eine vollständige Doppelbindung zwischen den beiden Stickstoffgerüstatomen (Resonanzstruktur II). Ein gewisser Elektronenmangel am Aminostickstoff wäre bei einer partiellen Doppelbindung gegeben, in dem das einsame Elektronenpaar des Aminostickstoffs sich über das NNO-Gerüst verteilt, wie in Resonanzform III gezeigt wird.



Resonanzform III kann als Standardresonanzform betrachtet werden. Andererseits findet aber auch eine gewisse Neuorientierung der σ -Elektronen statt, wie dies durch den elektropositiveren Charakter der α -C-Atome belegt wird.

Das experimentell im Grundzustand bestimmte Dipolmoment liegt zwischen 3.98 und 4.01 Debye (57,58). Im Gegensatz dazu ist das berechnete Dipolmoment für das DMN kleiner und liegt je nach Rechenmethode im Bereich von 2.9 bis 3.37 Debye (Tabelle 5).

Berechnungsart	PPP-Methode (37)	CNDO/2 (27)	INDO (55)	INDO (59)	Experiment (57,58)
Dipolmoment	2.9 D	2.99 D	3.13 D	3.37 D	3.98-4.01 D

Tabelle 5: Dipolmomente

Nach den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen liegt die Energiebarriere der inneren Rotation um die N-N Bindung bei etwa $23 \text{ kcal Mol}^{-1} = 1 \text{ eV}$. Die rechnerisch ermittelten Daten (Tabelle 6) weisen eine ähnliche Grössenordnung auf und stimmen somit gut mit den experimentellen Daten überein.

Berechnungsart	PPP-Methode (37)	INDO (51)	CNDO/2 (27)	experimentell NMR
Rotationsbarriere in kcal Mol^{-1}	25	21.9	18.2	23

Tabelle 6: Rotationsbarriere

Mit $73.3 \text{ kcal Mol}^{-1}$ ist die Inversionsbarriere im Grundzustand (27) annähernd viermal so gross wie die Rotations-

barriere, womit eine Äquivalenz der beiden Methylgruppen, bedingt durch einen Inversionsprozess, ebenfalls ausgeschlossen wird.

I.3. THERMOCHEMIE

Bei der Pyrolyse von DMN werden Dimethylaminradikale produziert. Der Zersetzungsmechanismus lässt sich nach den massenspektroskopischen Daten wie folgt darstellen (60):



Das Vorkommen von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und $\text{CH}_3\text{-N=CH}_2$ bei der Pyrolyse von DMN wird als Disproportionierungsreaktion des Dimethylaminradikals interpretiert. Benson und Mitarbeiter (61) fanden bei der Pyrolyse von N,N-Dimethylbenzylamin neben $\text{CH}_3\text{-N=CH}_2$ auch H_2 als Produkt. Für die Bildung des Wasserstoffs gaben sie folgenden mechanistischen Zwischenschritt an:



Die Detektierung der bei der Pyrolyse entstehenden freien Radikale mittels der Massenspektroskopie liefert eine Reihe von Parametern, aus denen sich die Bindungsdissoziationsenergie D der N-N Bindung berechnen lässt. Man erhält sie nach Subtraktion des Ionisationspotentials $I[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$ vom

Appearancepotential A[(CH₃)₂NNO].

Lit.	Bildungswärme $\Delta H_f[(CH_3)_2N]$ in kcal Mol ⁻¹	Appearancepot. A[(CH ₃) ₂ NNO] in kcal Mol ⁻¹	Ionisatinsp. I[(CH ₃) ₂ N] in kcal Mol ⁻¹	Bindungs- diss. D(N-N) in kcal Mol ⁻¹
(64)	32.2 ± 5	251	208	43
(60)	30.3 ± 2	256	217	39
(54)			209	44*
(55)			209	44*
(65)				40-55**
(61)	38.5 ± 1			
(63)				8-40**

Tabelle 7: Bildungswärme und Bindungsdissoziationsenergie

* eigene Berechnung unter Annahme von A[(CH₃)₂NNO] = 253 kcal/Mol

**berücksichtigen auch höher substituierte Nitrosamine

Wie in Tabelle 7 gezeigt wird, liegt die N-N Bindungsdissoziationsenergie des DMN bei etwa 40 kcal Mol⁻¹. Sie unterscheidet sich deutlich von jenen der substituierten Hydrazine (61), die mit zunehmender Substitution von CH₃-Gruppen anstelle von H-Atomen eine Energiezunahme aufweisen (H₂N-NH₂: 60 kcal Mol⁻¹, (CH₃)₂N-N(CH₃)₂: 85 kcal Mol⁻¹). Für das Dimethylnitramin D[(CH₃)₂N-NO₂] wurden 55 kcal Mol⁻¹ gefunden (62). Im Diphenylnitrosamin beträgt die erforderliche Energie D[(C₆H₅)₂N-NO] = 11 kcal Mol⁻¹, während 105 kcal Mol⁻¹ erforderlich sind für den Bruch der C-N Bindungen (63). Die Erfahrungswerte für die Bindungsdissoziationsenergien von N-CH₃ Bindungen liegen im Bereich von 80 kcal Mol⁻¹ (64).

Bei den Nitrosaminen scheint eine Abhängigkeit der N-N Bindungsdissoziationsenergie von der Art der Substituenten R

ebenfalls gegeben zu sein. Elektronendonatorgruppen erhöhen den Beitrag der Resonanzform II und somit auch die Bindungsdissoziationsenergie. Im Gegensatz dazu stärken Elektronenakzeptorgruppen den Anteil der Resonanzstruktur III und führen zu einer Reduzierung der Bindungsdissoziationsenergie. Die Elektronendonatorfähigkeit von Alkylsubstituenten verhält sich wie folgt:



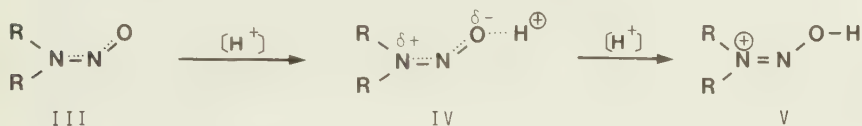
Für die Bildungswärme ΔH_f wurden Werte zwischen 30 und 40 kcal Mol⁻¹ ermittelt (siehe Tabelle 7). Sie ergibt sich aus der Differenz von $\Delta H_f[(\text{CH}_3)_2\text{N}^+]$ minus dem Ionisationspotential $I[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$. Unter geeigneten Bedingungen (Katalysator) ist es thermodynamisch möglich die N-NO Bindung selektiv zu brechen, ohne gleichzeitig andere Bindungen im Molekül zu spalten.

I.4. PHOTOCHEMIE

I.4.1. PHOTOCHEMIE IN LÖSUNG

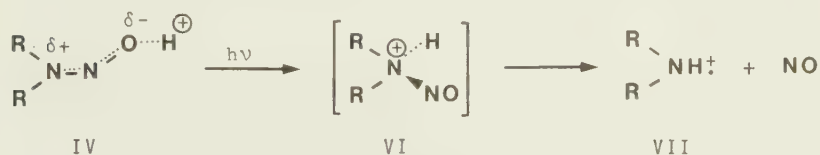
Die Löslichkeit der Nitrosamine nimmt in Wasser mit zunehmendem Molekulargewicht ab (5). Bei Zugabe von wenig Säure (pH >1) bildet sich am Nitrosylsauerstoff mit einem der freien Elektronenpaare eine Wasserstoffbrückenbindung IV aus, bestehend aus je einem Äquivalent Nitrosamin und Säure. Die relative Stärke des Komplexes IV ist abhängig

von der Elektronendonatorfähigkeit der Alkylsubstituenten. Grössere Säurekonzentrationen (>2 molar) führen zu einer Protonierung V des Nitrosylsauerstoffs (66).



Bereits 1964 stellte man einen Zusammenhang zwischen einer beschleunigten Photoreaktion der Nitrosamine und der Anwesenheit geringer Mengen Säure fest (67,68). Spätere Untersuchungen bestätigten dann, dass angesäuerte Lösungsmittel die Photolabilität der Nitrosamine, im Zusammenhang mit deren Dipolcharakter, fördern (29,69,70).

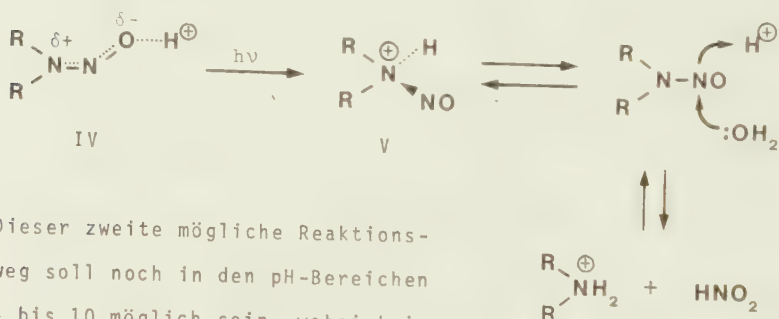
Kinetische Studien mit Hilfe der Blitzlichttechnik zeigten die Bildung des N-Nitrosodialkylammonium-Ions VI als reaktive Zwischenstufe, welche dann durch photolytische Dissoziation in das Aminium-Radikal VII und NO übergeht (71).



Die Photoreaktionen, auf deren einzelne Möglichkeiten (Addition, Elimination, Reduktion) hier nicht speziell eingegangen wird, stellen im wesentlichen die Chemie eines Aminiumradikals in Anwesenheit von NO dar. Das Vorhandensein von Säure galt anfangs als Notwendigkeit für eine erfolgreiche Photolyse in Lösung, insbesondere im Bereich >300 nm (67,68,70).

Andere Arbeiten berichten jedoch auch von einer Photolyse im neutralen und basischen Medium (72,73). Jüngere Veröffentlichungen scheinen dies zu bestätigen (74,75).

Alternativ zu den in sauren Medien aufgezeigten Reaktionswegen wird hier vermutet, dass der Nitrosamin-Säure-Komplex IV einer Hydrolyse unterliegt (74).

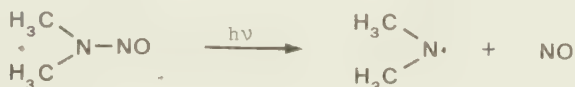


Dieser zweite mögliche Reaktionsweg soll noch in den pH-Bereichen 4 bis 10 möglich sein, wobei bei pH 10 die Photolysegeschwindigkeit nur noch 1/10 derer bei pH 1 beträgt. Tatsächlich konnten bei Photolysen unter neutralen und basischen Bedingungen immer Nitrit-Ionen nachgewiesen werden.

Gowenlock und Mitarbeiter (76) untersuchten auf der Basis einer möglichen Photolyse in neutralen Lösungen die Quantenausbeute einiger Nitrosamine mit variierenden Säurekonzentrationen. Die Quantenausbeute für DMN beträgt bei Anwesenheit von Säure in methanolischer Lösung 0.04 - 0.08 und 0.12 in Cyclohexan. Diese Photolysequantenausbeuten sprechen ebenfalls gegen eine generelle Stabilität der Dialkyl-nitrosamine bei UV-Bestrahlung in neutraler Lösung. Vielmehr dürfte die Stabilität von der Art des Lösungsmittels

und von der Struktur der Nitrosamine abhängen.

ESR-Studien an Nitrosaminen wurden in entgastem Benzol- oder Isopentan-Alkoholmischungen bei Raumtemperatur und bei 77 °K durchgeführt (77,78). Die Anregungswellenlängen lagen bei über 300 nm.



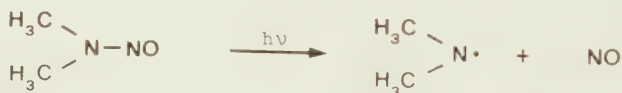
Das bei 77 °K entstandene Radikal konnte eindeutig als das Dimethylaminradikal identifiziert werden, während NO spektroskopisch nicht nachweisbar war. Die direkte Beobachtung des Dimethylaminradikals stützt sich auf die Photolyse des DMN im $n \rightarrow \pi^*$ Bereich, wobei der N-N Bindungsbruch als primärer photochemischer Schritt angesehen wird. Bei Raumtemperatur hingegen war das Dimethylaminradikal nicht nachweisbar, jedoch reagierte das gebildete NO mit einem beigegeführten Radikalfänger.

I.4.2. PHOTOCHEMIE IN GASPHASE

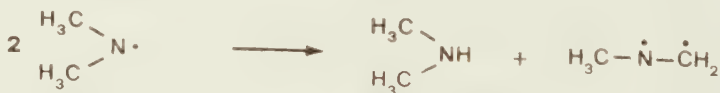
Über das Verhalten von Nitrosaminen in der Gasphase unter Einfluss von kürzer- und längerwelliger UV-Strahlung (Sonnenlicht) liegen so gut wie keine Erkenntnisse vor. Allein die von Bamford (79) Ende der dreissiger Jahre durchgeführten Studien über die Photochemie von Dimethylnitrosamin und Diäthylnitrosamin werden noch heute als gültig angesehen.

Bamford bestrahlte die Nitrosamine mit einer 300 W Hg-Lampe über einen Zeitraum von bis zu 8 Stunden mit unterschiedlichen Wellenlängen, in einem Bereich von 330 bis 376 nm. Innerhalb dieses Wellenlängenbereichs konnte er bei einem Gasdruck von 80 bis 100 Torr und einer Temperatur von 100 °C eine photolytische Zersetzung feststellen. Als Photolyseprodukte erhielt er NO, Dialkylamin und nicht charakterisierbare Polymere. Bamford schlug folgenden Mechanismus vor:

Primärschritt:



Sekundärschritt:



Die von Bamford im Primärschritt erhaltenen Dialkylaminoradikale reagieren in einem Sekundärschritt zum Dialkylamin und nach Bamford zu einem bivalenten Radikal, welches er für die polymere Produktbildung verantwortlich macht. Die Bildung bzw. das Vorhandensein des eher von ihm erwarteten Alkylidenimins ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{CH}_2$) konnte Bamford nicht bestätigen. Verlängerung der Bestrahlungszeit führte durch weitere Folgereaktionen der Sekundärprodukte zur Bildung kleinerer Mengen H_2 , N_2 und Olefin. Die gemessene Quantenausbeute von 0.01 basierte auf der Bildung des photolytisch erzeugten NO.

I.5. CHEMIE IN DER ATMOSPHERE

Die Entdeckung der karzinogenen Nitrosamine in der Atemluft gab Anlass zu Untersuchungen über die Nitrosaminbildung in der Gasphase unter simulierten troposphärischen Bedingungen. Bretschneider und Matz berichteten erstmals über die Bildung von DMN in der Gasphase, indem sie Dimethylamin (DMA) und nitrose Gase in Konzentrationen von wenigen ppm in ein geschlossenes 50 l Reaktionsgefäß einleiteten (80). Bereits nach wenigen Sekunden konnte DMN gaschromatographisch nachgewiesen werden. In Atemluft zersetzte sich DMN sehr schnell unter dem Einfluss von Tageslicht. Proben, die in der Dunkelheit aufbewahrt wurden, zeigten über Wochen hinweg keine Zersetzungerscheinungen. Aus ihren Ergebnissen folgerten Bretschneider und Matz, dass Nitrosamine bei Tageslicht nicht stabil sind.

Hanst und Mitarbeiter führten Nitrosierungsversuche mit trockenen NO-NO_2 Mischungen in trockenem Stickstoff sowie mit einer HONO-NO_x Mischung in normaler Atemluft durch (81). Die Analysen erfolgten mit langwelliger IR-Spektroskopie und als Reaktionsgefäß diente eine 9 m lange Multipasszelle, mit einer Absorptionsweglänge von 360 m. Bei Konzentrationen im unteren ppm Bereich wurde unter trockenen Bedingungen eine Umsatzrate von etwa 1%/min ermittelt. In Gegenwart von Feuchtigkeit reagierte das Amin mit einem Umsatz von über 4%/min. Diese Versuche zeigen, dass in trockener Luft eine Reaktion von NO und NO_2 mit DMA nur sehr langsam abläuft und deshalb nicht sehr signifikant für die Troposphäre er-

scheint. In Gegenwart von Feuchtigkeit gewinnt die Bildung von DMN jedoch erheblich an Bedeutung. Hanst und Mitarbeiter zeigten auch, dass DMN sich unter der Einwirkung von Sonnenlicht sehr schnell zersetzt. Bei voller Sonneneinstrahlung ermittelten sie eine Lebenszeit $\tau_{1/2} = 30$ Minuten. Die Photolyseprodukte konnten nicht vollständig identifiziert werden. Neben CO, NO und Formaldehyd registrierten sie eine unbekannte "neue Substanz". Aus der grossen NO Ausbeute folgerten sie einen N-N Bindungsbruch als Primärschritt:



Pitts und Mitarbeiter untersuchten die Bildung von Diäthyl-nitrosamin (DEN), in dem sie sekundäre und tertiäre Alkylamine in eine simulierte Atmosphäre einführten, die bereits einen umweltrelevanten NO_x -Pegel aufwies (82). Die Versuche wurden von April bis September im Freien in einer 50 m^3 Teflon-Kammer durchgeführt. Die Analysen erfolgten mittels der GC-MS Methode. Pitts wies ebenfalls nach, dass sich die Nitrosamine im Dunkeln relativ schnell bilden. Die Bildung aus tertiären Aminen erfolgt jedoch mit geringerer Ausbeute als aus sekundären Aminen (Abb. 2). Unter Einwirkung von Sonnenlicht zersetzen sich die Nitrosamine, wobei bei den aus tertiären Aminen gebildeten Nitrosaminen zuerst noch eine Ausbeutesteigerung erfolgt. Eine Begründung für diese überraschende Zunahme bei Bestrahlung von Gasgemischen mit tertiären Aminen und NO_x konnte Pitts nicht geben. Die Lebenszeit wird mit $\tau_{1/2} = 1$ Stunde angegeben.

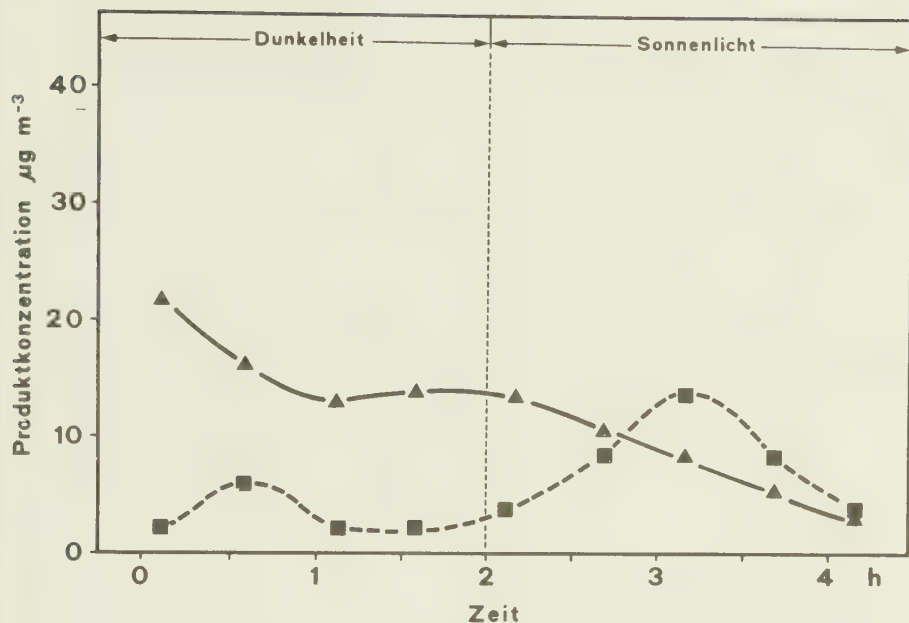


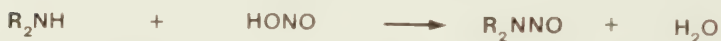
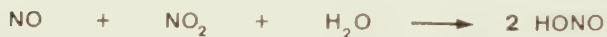
Abb. 2: Bildung von DEN aus DEA und TEA mit NO im Dunkeln und anschliessender Photolyse unter simulierten troposphärischen Bedingungen nach Literatur (82).

▲ DEN aus DEA-NO_x, ■ DEN aus TEA-NO_x

Vier Photolyseprodukte konnten analysiert werden: Diäthyl-nitramin ($C_2H_5)_2NNO_2$, N,N-Diäthylformamid ($C_2H_5)_2NCHO$, N-Äthylacetamid $C_2H_5NHCOCH_3$ und N,N-Diäthylacetamid ($C_2H_5)_2NCOCH_3$. Die von Hanst (81) beschriebene unbekannte "neue Verbindung" wurde als Dimethylnitramin identifiziert.

Aus der Produktverteilung und in Analogie mit der sehr langsamen Reaktion des Aminoradikals $\cdot NH_2$ mit O_2 (83) folgerte Pitts, dass die Reaktion von $(C_2H_5)_2N\cdot$ mit molekularem Sauer-

stoff ebenfalls langsam ist (84). Somit sollte das Aminradikal effizient mit NO und NO₂ reagieren, obwohl beide in wesentlich geringerer Konzentration vorliegen als O₂:



↓ Oxidation, hν
oder thermisch



Lindley, Calvert und Shaw (85) studierten die Reaktionen des Dimethylaminradikals mit NO, NO₂ und O₂, um die Bedeutung der Nitrosamin- und Nitraminbildung in der mit NO, NO₂, Kohlenwasserstoffen und Aminen verunreinigten Atmosphäre bestimmen zu können. In ihren Versuchen erzeugten sie das Dimethylaminradikal durch die Photolyse verdünnter Mischungen von DMN oder Tetramethyltetrazen in O₂ und N₂ (700 Torr). Die Identifizierung erfolgte IR-spektrometrisch.

Als Photolyseprodukte konnten sie grössere Mengen von Dimethylnitramin (CH₃)₂NNO₂, N-Methylen-Methylamin CH₂=N-CH₃, sowie in geringeren Ausbeuten HONO, Formaldehyd und nach längeren Bestrahlungszeiten HCN analysieren. Der Sauerstoffdruck wurde zwischen 49 und 730 Torr variiert und die Ausgangskonzentrationen von NO und NO₂ lagen zwischen 0 - 5 ppm bzw. 0.2 - 5 ppm.

Die Reaktivität der Dimethylaminradikale mit O_2 wird im Vergleich zu jener mit NO und NO_2 als sehr gering bezeichnet. Diese geringe Reaktivität wird auf die thermodynamische Instabilität der Sauerstoffaddukte zurückgeführt. Der grosse Reaktionsunterschied zwischen $(CH_3)_2N$ -Radikalen mit O_2 und NO bzw. NO_2 zeigt, dass die Dimethylaminradikale in der Atmosphäre zu DMN oder Nitramin reagieren können. Die in der unteren Troposphäre übliche Konzentration von etwa 10 pphm NO und NO_2 scheint hierfür ausreichend zu sein. Die Reaktivität der $(CH_3)_2N$ -Radikale mit in der Troposphäre vorhandenen Kohlenwasserstoffen wird als sehr gering erachtet.

I.6. ANALYTIK

Der Nachweis von Nitrosaminen in biologischen Materialien, Naturprodukten, Nahrungsmitteln und in der Troposphäre, speziell im Mikro- und Nanogrammbereich, gestaltet sich durch das Vorhandensein anderer, fremder Substanzen schwierig. Analytische Nachweisverfahren wie Dünnschichtchromatographie, Kolorimetrie, UV- und IR-Spektroskopie sowie die Polarographie erwiesen sich für die Analyse komplizierter Stoffgemische als nicht genügend spezifisch. Die gebräuchlichste Methode zur Trennung und Isolation flüchtiger Nitrosamine aus Nahrungsmitteln beinhaltet folgende Verfahrensschritte: Extraktion, Destillation, Abtrennung des Lösungsmittels (Aufkonzentration),

Säulen- bzw. Gasflüssigkeitschromatographie (GLC).

Die direkte Analyse möglicher Nitrosamine in der Atmosphäre scheitert derzeit noch an der zu geringen Empfindlichkeit der Messgeräte, deren Nachweisgrenze bei $> 10 \text{ pg}$ ($10 \times 10^{-12} \text{ g}$) liegt. Solange die instrumentelle Messanalytik nicht bis in den unteren Femtogrammbereich (10^{-15} g) vorgedrungen ist, muss man sich weiterhin mit Sammeltechniken behelfen, die man in zwei Methoden unterteilt:

- a. Kryogene Sammlung bei -78°C . Die Aufbereitung erfolgt durch Extraktion mit Dichlormethan, Konzentrierung und Einspritzung von 1 bis $10 \text{ } \mu\text{l}$ Dichlormethankonzentrat in ein GLC-TEA oder HPLC-TEA Analysensystem (86, 87).
- b. Adsorptive Sammlung mit festen oder flüssigen Sorbentien. Anschliessend Desorption und Analyse mit GLC-MS oder Kapillarsäulen-GC-MS Systemen (87, 88).

Bei sämtlichen positiven Befunden über das Vorkommen von Nitrosaminen in der Atemluft fanden diese beiden Sammeltechniken Verwendung. Beide Methoden wurden inzwischen auf die Bildung von Nitrosaminen aus Artefakten während des Sammelvorgangs überprüft. Bei der kryogenen und bei der adsorptiven Sammlung mit festen Sorbentien besteht sehr stark die Gefahr der in situ Nitrosaminbildung aus Artefakten, da eventuell in der Atemluft vorhandene Amine und NO_x ebenfalls angesaugt und adsorbiert werden (87). Sämtliche bisher eingesetzten festen Sorbentien neigen zur Artefaktbildung (z.B. katalytische Effekte) und geben in Abhängigkeit von Durchflusszeit

und Temperatur die adsorbierten Nitrosamine in unterschiedlichem Ausmasse wieder ab (89). In nassen Sorbentien wurde hingegen keine Nitrosaminbildung aus Artefakten registriert, jedoch erwiesen sich diese als weniger geeignet für die quantitative Sammlung. Als bisher einziges Sorbens erfüllte Thermosorb N die gestellten quantitativen Forderungen und es scheint keinerlei Artefaktbildung zu begünstigen (89). Allerdings liegen noch keine Daten von troposphärischen Untersuchungen unter Verwendung von Thermosorb N vor.

Für die Trennung der Substanzgemische finden neben der normalen Gaschromatographie mit gepackten Säulen (GLC) auch HPLC und Kapillarsäulen-Gaschromatographie Verwendung. Ihre Anwendung wird begrenzt von den Nitrosaminkonzentrationen in der zu untersuchenden Probe, vom gewünschten Trennvermögen, von der Retentionszeit und vom Detektorsystem. Zum Nachweis der Nitrosamine gelangen vielfach N-spezifische Detektoren zum Einsatz, deren Sensitivität oft nicht ausreichend ist. Substanzen mit möglichen Überlagerungseffekten müssen zuvor entfernt werden und für quantitative Analyse ist eine Konzentrierung um den Faktor 1000 notwendig. Am geeignetsten erwiesen sich Chemilumineszenzdetektoren und die Massenspektroskopie. Bei der HPLC-Trennung gelangen vereinzelt auch UV-Detektoren zum Einsatz (90).

Eine bevorzugte Anwendung bei Analysen von Multikomponenten-Mischungen fand die gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS) als kombiniertes Trenn- und Nachweisverfahren (86,87). Obwohl die Kombination mit Glaskä-

pillarsäulen bereits 1970 erprobt wurde (91), gewann sie in den nachfolgenden Jahren kaum an Bedeutung (92), da die erforderlichen Probenfrachten meist zu einer Überlastung der Kapillarsäule durch das Lösungsmittel führten. Erst in jüngerer Zeit sieht man in der Kapillarsäulen-GC-MS-Computer Methode eine zuverlässige Technik, die eine eindeutige Identifizierung der Nitrosamine über ihre Struktur gestattet und zugleich routinemässig einsetzbar ist (88,93).

Fine und Mitarbeiter entwickelten einen Chemilumineszenzdetektor (TEA = thermal energy analyzer), der sowohl bei GLC- als auch bei HPLC-Trennungen zur Anwendung gelangen kann (63,94,95). Der TEA erhebt den Anspruch auf Spezifität für Nitrosamine, da die N-NO Bindung durch katalysierte Pyrolyse selektiv gespalten wird. Das freigesetzte NO reagiert mit Ozon zu elektronisch angeregtem NO_2^* . Das NO_2^* fällt durch Abgabe von Emissionsstrahlung ($> 500 \text{ nm}$) in seinen Grundzustand zurück. Das aus diesem Prozess resultierende Chemilumineszenzsignal wird mit einem IR selektiven Photomultiplier detektiert. Die Intensität der Emission ist direkt proportional zu den eingegebenen Molen Nitrosamin.



Da der TEA-Detektor auch auf geringste Spuren NO anspricht, muss das Trägergas stets absolut frei von NO sein. Auch können Nitroverbindungen ein Nitrosaminsignal vorspiegeln bzw. ein vorhandenes Signal vergrößern (75). Durch zusätzliche Bestrahlung einer Referenzprobe mit UV-Licht oder durch zusätzliche Überprüfung mit dem Massenspektrometer kann das Vorhandensein von Nitrosaminen bestätigt werden. Das TEA-Signal scheint jedoch nicht nur positiv beeinflussbar zu sein, sondern auch negativ (96). Bei Anwesenheit von Aminen in der Pyrolysekammer kann der Nachweis gestört werden, indem das abgespaltene NO wieder zum Nitrosamin rekombiniert und die nachfolgende Oxidation zum NO_2^* unterbleibt. Die Entfernung störender Amine erscheint somit notwendig zu sein, da bei deren Anwesenheit nur ein vermindertes oder gar kein Chemilumineszenzsignal erhalten wird.

Diese vielfach angewandte Chemilumineszenzmethode erlaubt keine eindeutige Identifizierung der Nitrosamine über deren molekulare Struktur. Es ist stets ein Vergleichsstandard für eine empirische Identifikation erforderlich.

I.7. ZUSAMMENFASSUNG UND ZIELSETZUNG

Die spektroskopischen und quantenchemischen Daten ergeben ein sehr umfassendes Bild über die Molekülgeometrie des DMN. Das Molekülgerüst ist planar und die Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen, die eingeschränkte Drehbarkeit und

die abweichenden Bindungseigenschaften der N-N Bindung zeigen einen partiellen Doppelbindungscharakter im Molekül auf. Mit ungefähr 40 kcal Mol^{-1} schliesst diese Bindung eine photochemische Instabilität im Bereich der längerwelligen Absorptionsbande bei 360 nm keinesfalls aus. Die als Standardresonanzform bezeichnete Struktur III sollte jedoch immer nur als ein begrenztes π -Elektronensystem angesehen werden. Alle Erkenntnisse beziehen sich auf das Molekül im Grundzustand, über angeregte Zustände liegen keine Ergebnisse vor.

Im Gegensatz zum photochemischen Verhalten in Lösung ist über das Verhalten der Nitrosamine in der Gasphase unter dem Einfluss von kürzer und längerwelliger UV-Strahlung nur wenig bekannt. Mit einer möglichen Bildung der Nitrosamine unter simulierten troposphärischen Bedingungen befassen sich amerikanische Arbeitsgruppen, deren erste Ergebnisse einen positiven Befund ergaben. Mehrere Arbeiten berichten über das Vorkommen von Nitrosaminen in der Atemluft. Auffallend dabei ist, dass in allen Studien kein Unterschied gemacht wird zwischen Nitrosaminen in der Gasphase, Nitrosaminen in Aerosolen und auf Partikeln adsorbierten Nitrosaminen. Nitrosierungs- und Photolysevorgänge in der Troposphäre könnten sowohl in der Gasphase, Flüssigphase und fester Phase möglich sein. Die ohne Zweifel noch vorhandenen analytischen Mängel zum Nachweis gasförmiger Nitrosamine erschweren eine Aussage über das karzinogene Risiko, welchem der Mensch möglicherweise durch das Vorhandensein der Nitrosamine in der Atemluft ausgesetzt ist.

Da die bisher gefundenen Konzentrationen, verglichen mit anderen, in der Troposphäre vorhandenen Karzinogenen (Benz-(a)pyren $\sim 100 \text{ ng/m}^3$ (87)), relativ gross ist, scheinen wissenschaftliche Untersuchungen zur Aufklärung der gesamten Gasphasenproblematik gerechtfertigt zu sein.

Der Mangel an grundlegenden Daten über das physikalisch-chemische Verhalten von Nitrosaminen in der Gasphase sowie die Diskrepanz zwischen möglichem Vorkommen in der Atemluft und eventueller photochemischer Instabilität waren Ausgangspunkte für die vorliegende Arbeit. Mit einer Aussage über die photochemische Stabilität in der Gasphase war die Zielsetzung gegeben, die folgende Problemkreise zum Inhalt hat:

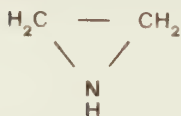
- Wie verhalten sich Nitrosamine im Bereich des länger- und kürzerwelligen UV-Lichtes mit und ohne Fremdgasen?
- Welches sind die Reaktionsprodukte und die Reaktionswege bei einer möglichen Instabilität?
- Sind quantitative Aussagen möglich?
- Kann dem Bedürfnis nach einer schnellen, direkten, sensitiven und routinemässigen Analysenmethode entsprochen werden?

II. EXPERIMENTELLES

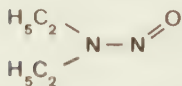
II.1. SUBSTANZEN

Von den Nitrosaminen am ausführlichsten in der Literatur beschrieben wurde bisher das Dimethylnitrosamin. Es lag daher nahe, sich auf dieses Molekül zu konzentrieren. Mit einem Dampfdruck von 3,5 Torr bei Raumtemperatur erwies es sich im Vergleich mit seinen Homologen (Diäthylnitrosamin: 2 Torr) insbesondere für Gasphasenexperimente am geeignetsten.

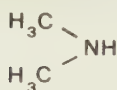
Äthylenimin (Aziridin) wurde nach einer modifizierten Form der Wenker'schen Methode (98) dargestellt. Dieser zweistufige Prozess beinhaltet zuerst die Darstellung der β -Aminoäthylsulfonsäure (99) und in einer zweiten Stufe die Behandlung des Esters mit Natronlauge(100). Der Dampfdruck des erhaltenen Aziridins war ausreichend, um GC-MS Vergleichsspektren fahren zu können.



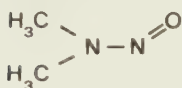
Diäthylnitrosamin (N-äthyl-N-nitroso-äthanamin) wurde von der Firma Serva, Heidelberg, bezogen. Die Substanz wies einen Reinheitsgrad von 99 Prozent auf und wurde einem analogen Reinigungsverfahren unterzogen, wie es beim DMN ausführlich beschrieben wird.



Dimethylamin war als Laborgas bei der Firma Merck-Schuchardt, Darmstadt, erhältlich. Sein Reinheitsgrad lag bei 99,5 Prozent.

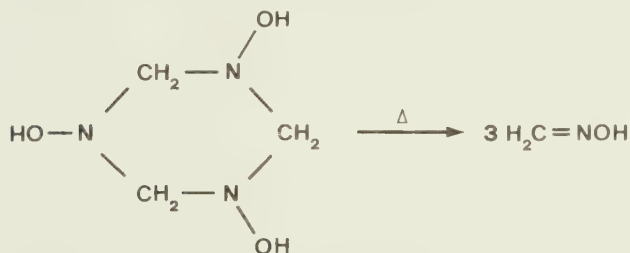


Dimethylnitrosamin (N-methyl-N-nitroso-methanamin) war ein Produkt der Firma Merck, Darmstadt. Die 98 prozentige Lösung wurde bei 77 °K unter Hochvakuum in ein anderes Vorratsgefäß umdestilliert. Während



der Destillation wurden das erste und das letzte Viertel als Vor- und Nachlauf getrennt gesammelt. Das als Mittelfraktion gesammelte DMN wies eine Reinheit von besser als 99,5 Prozent auf. Diese etwas ungewöhnliche Destillationsmethode an der Hochvakuumanlage wurde aus Sicherheitsgründen gewählt, da sie ein abgeschlossenes und nach Abschluss der Destillation völlig sauberes System darstellt.

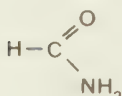
Formaldoxim liegt als Festsubstanz bei Temperaturen bis zu



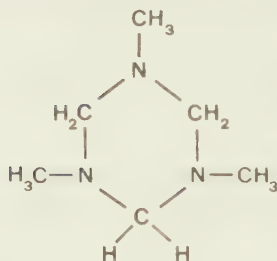
134 °C nur in Form seines Trimeren vor (101), das bei Erwärmung in das Monomere (Dampf) zerfällt. Das Trimere wurde nach einer Anleitung von Scholl (102) aus Formaldehydlösung und Hydroxylammoniumchlorid hergestellt. Vergleichsspektren in der Gasphase waren nicht zugänglich, da der Dampfdruck bei Raumtemperatur zu gering ist. Der Versuch, das Trimere zu erwärmen um das Monomere in Gasphase in das GC-MS Analysensystem einzuführen wurde nicht unternommen, um ein Absetzen an kalten Stellen innerhalb des Analysensystems auszuschliessen.

Die erhaltene weisse, amorphe Substanz ist in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren jedoch löslich. Das GC- und MS-Vergleichsspektrum wurde durch Lösen des Trimeren in 3 prozentiger wässriger Salzsäurelösung erhalten.

Formamid wurde von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen. Die 98.5 prozentige Lösung wurde zur nochmaligen Reinigung einer normalen Vakuumdestillation unterzogen.



Hexahydro-1.3.5-trimethyl-s-triazin, das Trimere des N-Methylen-methanamins, wurde durch Einführen einer wässrigen Methylaminlösung in eine wässrige Formaldehydlösung dargestellt (103). Die erhaltene klare, leicht ölige Flüssigkeit konnte durch massenspektroskopischen Vergleich eindeutig als Triazin identifiziert werden (104).



Methylamin fand als Laborgas Anwendung. Das 99 prozentige Gas wurde von der Firma Merck-Schuchardt, Darmstadt, bezogen.



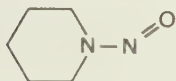
Methyljodid war ein Produkt der Firma Merck, Darmstadt. Der Reinheitsgrad betrug 99 Prozent. Es wurde keiner zusätzlichen Reinigung mehr unterzogen.



Nitromethan wurde als 98 prozentige Lösung von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen. Eine zusätzliche Reinigung wurde nicht mehr vorgenommen.



N-Nitroso-piperidin wurde von der Firma Serva, Heidelberg, erworben. Die 98 prozentige Substanz wurde mit der beim DMN beschriebenen Reinigungsmethode nachbehandelt.



Paraformaldehyd wurde bezogen von der Firma Merck, Darmstadt.



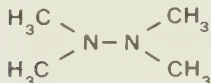
Stickstoffmonoxid wurde von der Firma Messer Griesheim geliefert. Der Reinheitsgrad des Gases lag bei 99.85 Prozent.



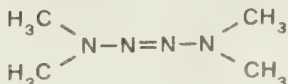
Stickstoffmonoxid-¹⁵N wurde von der Firma Prochem, London, bezogen. Der Gehalt des Isotopen lag bei 99.5 Prozent.



Tetramethylhydrazin war erhältlich als 97 prozentige Lösung bei der Firma Fluka, Buchs. Eine Nachreinigung fand nicht statt.



Tetramethyl-2-tetrazen (TMT) wurde selbst synthetisiert durch Oxidation von 1.1 Dimethylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxid (105). Die farblose Flüssigkeit konnte anhand ihrer UV- und massenspektroskopischen Daten eindeutig identifiziert werden. Der Reinheitsgrad lag bei über 99 Prozent.



II.2. GERÄTE

II.2.1. HOCHVAKUUMANLAGEN

Die experimentellen Anforderungen zur Präparation der gewünschten Versuchsproben erforderte eine speziell auf das Arbeiten in der Gasphase ausgerichtete Hochvakuumtechnik, die bezüglich Saugvermögen und Arbeitsdruck auf die jeweiligen Bedürfnisse abgestimmt werden kann. Der in Abbildung 3 gezeigte vakuumtechnische Aufbau vereinigt in seiner Grundkonzeption alle Erfahrungen, die innerhalb der gesamten Arbeitsgruppe beim Hantieren mit gasförmigen Substanzen in den vergangenen fünf Jahren gesammelt werden konnten.

Speziell für die Versuche mit DMN wurden ein fahrbarer Tischwagen-Hochvakuumumpstand und ein stationärer, mit dem GC-MS System verbundener Hochvakuumumpstand benötigt. Beide Pumpstände sind mit einer Öl-Diffusionspumpe, einer zweistufigen Drehschieberpumpe und einer Tiefkühlfalle ausgestattet. An die Pumpstände gekoppelt ist je eine ausheizbare Abfüllvorrichtung aus Glas. Entsprechend den Bedürfnissen wurde die Abfüllvorrichtung mit bis zu 7 Eingängen für Vakuumsonden, Probengefässe, Photolysezellen und Gasdosierventilen ausgestattet. Der Restgasdruck in der Vakuumanlage war somit nicht nur vom Saugvermögen der Diffusionspumpe abhängig, sondern in grossem Masse auch von Undichtigkeiten an den zahlreichen Verbindungsflanschen oder Schweissnähten und vom Zustand der Oberfläche innerhalb des gesamten evakuierten Raumes.

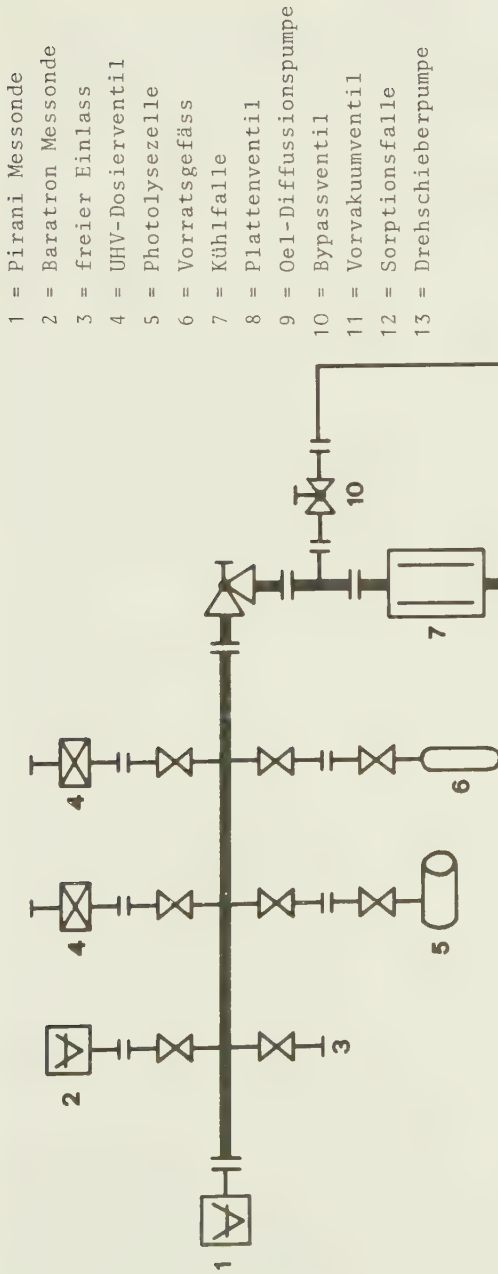


Abb. 3: Schematische Darstellung des stationären Hochvakuumpumpstandes

Der Restgasdruck im kleinen, flexiblen Pumpstand betrug 6×10^{-6} Torr, bei einem Saugvermögen der Diffusionspumpe von 300 ls^{-1} für Luft. Im stationären Pumpstand lag das Saugvermögen der Diffusionspumpe für Luft bei 700 ls^{-1} , der erreichte Restgasdruck bei 3×10^{-7} Torr. Die Vakuumdruckmessung erfolgte mit nach dem Pirani- und Penning-Prinzip arbeitenden Vakuummetern. Die Druckmessung bei der Probennahme (Abfüllvorgang) wurde mit Kapazitätsmanometern (MKS Baratron Typ 170 und Typ 235) der Firma MKS Instruments, Inc. Burlington M.A., vorgenommen. Der Druckbereich der Messsonden lag zwischen 0.001 und 100 Torr. Drücke grösser 100 Torr, insbesondere bei Zugabe von Kühlgasen, wurden mit einem Feder-Vakuummeter gemessen.

II.2.2. PHOTOLYSEZELLEN

Die Durchführung der Photolyseversuche erfolgte in Vollquarzzellen mit Suprasil Quarzfenstern. Bei Beginn dieser Arbeit kamen noch Pyrex-Glaszellen mit aufgeklebten Suprasil Quarzfenstern zum Einsatz. Da aber bei Reinigung mit Lösungsmitteln keine Gewähr für die Dichtheit im Bereich der geklebten Flächen bestand, mussten die Suprasil Fenster immer entfernt und anschliessend neu geklebt werden. Ein Aufwand, der bei Vollquarzzellen sich erübrigte. Die Möglichkeit des Ausglühens mit einer Gasflamme als schnelle Reinigung sprach ebenfalls für die Umrüstung auf Vollquarzzellen. Insgesamt gelangten vier verschiedene Zellgrössen

zum Einsatz (Tabelle 7). Alle Zellen waren mit einem Hochvakuumventil (SVT, Paris) und mit einem passenden Flansch zur Hochvakuumanlage versehen.

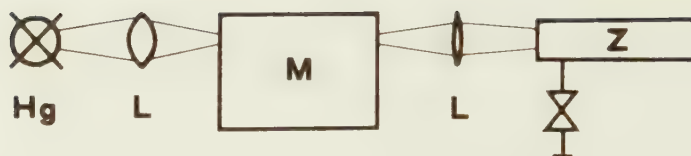
Zelltyp	Länge innen in cm	Durchmesser innen in cm	Volumen in ml	Oberfläche in cm ²	Verhältnis V/O
Absorptionszelle	9.6	2.1	36	94	0.38
Photolysezelle klein	19.55	2.1	81	164	0.49
Photolysezelle gross	19.6	7.5	870	575	1.51
Kugelzelle Pyrex, geklebt. Fenst.	-	23.5	6310	1849	3.4

Tabelle 7: Photolysezellen

Zusätzlich erfolgte der Bau einer Teflon-Zelle mit Suprasil Quarzfenstern. Diese Zelle wies jedoch ein kleines, aber permanentes und nicht auffindbares Leck auf. Bedingt durch die Materialeigenschaften des Teflons erfolgte mit der Zeit eine Deformierung der Zelle, obwohl die Zellwände eine Stärke von 8 mm aufwiesen. Die Teflonzelle gelangte nicht zu einem regulären Einsatz.

II.2.3. BESTRAHLUNGSPPARATUREN

Die qualitative Photochemie benötigte einen relativ einfachen experimentellen Aufbau (Abb. 4). Als Anregungslichtquelle diente eine 200 oder 500 W Hochdruck-Quecksilberlampe (Osram HPO 200 W/2 oder HBO 500 W/2). Die 200 W Lichtquelle



Hg = Hochdruck Hg-Lampe

M = Monochromator

L = Quarzlinse

Z = Photolysezelle

Abb. 4: Bestrahlungsapparatur

war in einem Lampengehäuse der Firma Oriel eingebaut. Die Stromversorgung erfolgte über ein Oriel Netzgerät No. 6124. Demgegenüber waren bei der 500 W Lichtquelle sowohl das Lampengehäuse wie auch das Netzgerät Eigenkonstruktionen der mechanischen Werkstätten. Die für die Bestrahlungsversuche günstigsten Leistungsmaxima der Quecksilberlampen lagen bei 365.0 nm und 248.1 nm. Nach Austritt aus der Lampenoptik passierte das Anregungslicht einen Monochromator und wurde mittels einer Kondensorlinse auf die Photolysezelle fokussiert. Als Monochromator wurde ein Gerät der Firma Spex mit folgenden Daten eingebaut: Spex Minimate 1670, Blende f/4.0, Brennweite 222 mm, Gitter 1200 Linien/mm, geblazed 3000 Å.

II.2.4. MESSUNG DER LICHTINTENSITÄT

Die in die Photolysezelle eingestrahlte Intensität des monochromatischen Lichtstrahls wurde mit einem Radiometer, Modell 730 A, der Firma Optronics Laboratories, Inc. gemessen.

Die am Anzeigengerät abgelesene Stromstärke muss in Photonen/Zeit umgerechnet werden.

II.2.5. SPEKTROPHOTOMETER

Alle Absorptionsspektren wurden entweder mit einem Cary 118 oder Cary 119 der Firma Varian gefahren.

Die Aufnahme der Emissionsspektren erfolgte mit einem Eigenbau-Spektrophotometer, der von einem on-line Computer Interdata Modell 70 gesteuert wird. Eine ausführliche Beschreibung des gesamten Aufbaus ist veröffentlicht (106).

II.2.6. KAPILLARSÄULEN-GC-MS SYSTEM

Für die Produktanalyse von photolytisch erzeugten Gasgemischen, deren einzelne Komponenten im Partialdruckbereich von 1 mTorr vorliegen können, erscheint die GC-MS Technik mit Glaskapillarsäulen als besonders geeignet (107). Zur Verfügung standen zwei GC-MS Systeme:

- Ein Gaschromatograph Carlo Erba 2300 direkt gekoppelt mit einem Balzers Quadrupolmassenspektrometer QMG 311. Der Restgasdruck im Rezipienten betrug 5×10^{-6} mbar bei einem Saugvermögen der Öldiffusionspumpe von $470 \text{ l Luft s}^{-1}$.
- Ein Gaschromatograph Carlo Erba 4160-01 direkt gekoppelt mit einem Balzers Quadrupolmassenspektrometer QMG 511,

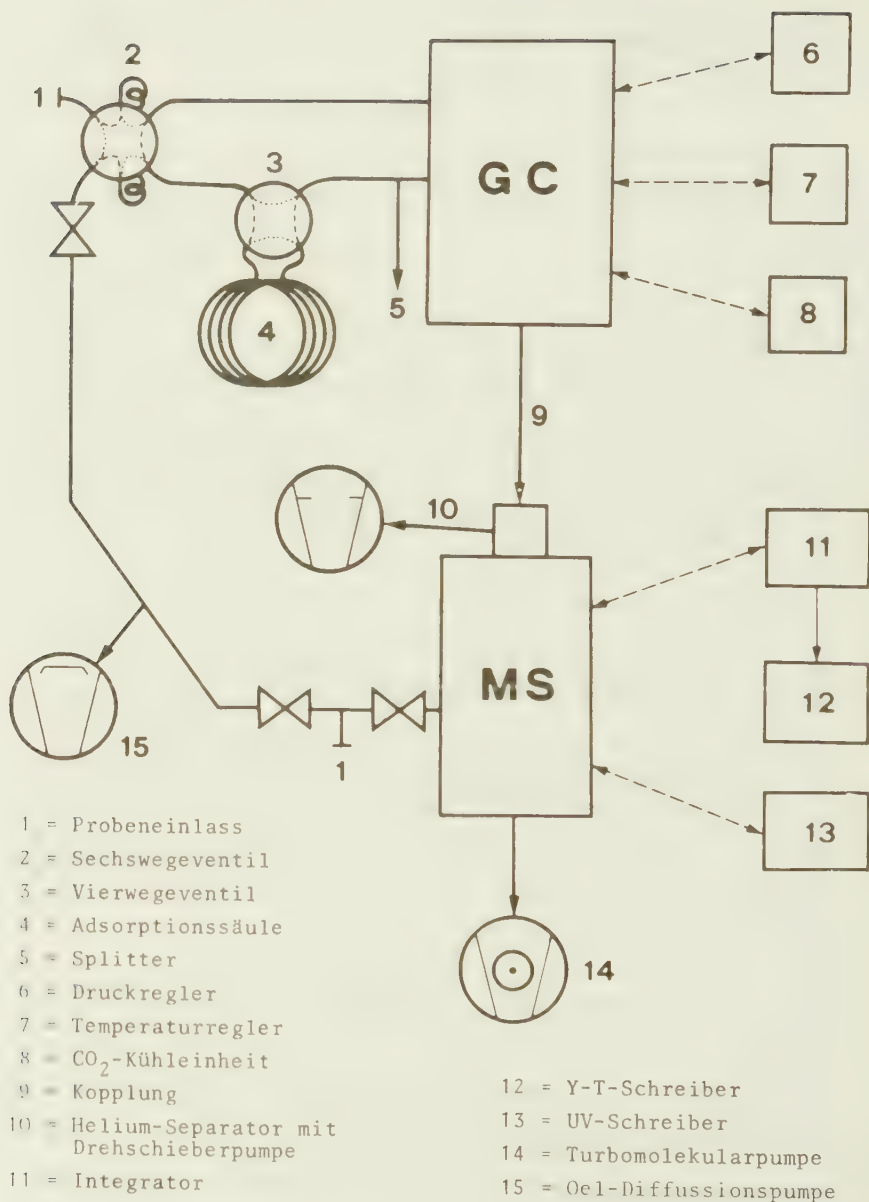


Abb. 5: Schematischer Aufbau des GC-MS Analysensystems

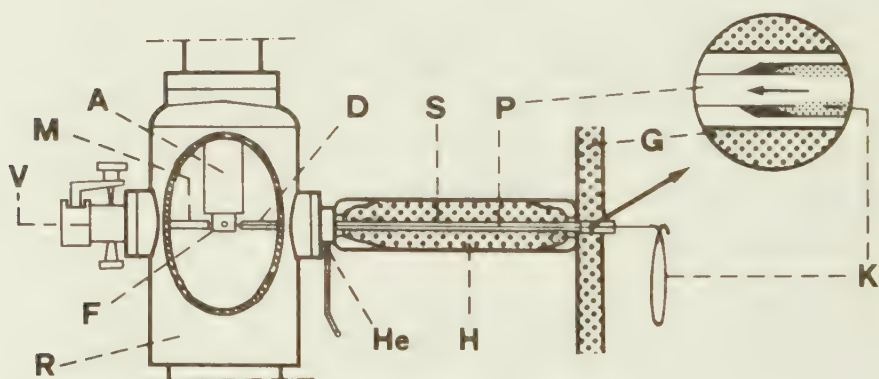
mit einem Restgasdruck im Rezipienten von 1×10^{-7} mbar bei einem Saugvermögen der Turbomolekularpumpe von 270 l s^{-1} für N_2 .

In Abbildung 5 wird der schematische Aufbau des gesamten Systems wiedergegeben. Der Gaseinlass erfolgt über ein Sechswegeventil mit variabler Einlassschleife. Das Einlassvolumen konnte zwischen 1, 3, 6 und 10 ml variiert werden. Zumeist wurde mit einem Einlassvolumen von 3 ml gearbeitet, da bei grösseren Volumina die Gefahr einer Überlastung der Kapillarsäule bestand. Der Vordruck des Trägergases (Helium) betrug 1, 1,5 oder 1,8 kp/cm^2 . Die Gaschromatographen waren ausgestattet mit einer 50 m Glaskapillarsäule UCON LB 550 X (Firma H. & G. Jaeggi, Trogen). Bei einem Innendurchmesser der Säule von 0.33 mm, 1 kp/cm^2 Helium und einer Säulentemperatur von 80°C betrug die Säulentotzeit $t = 152$ Sekunden. Die Strömungsgeschwindigkeit lag bei $v = 33 \text{ cm s}^{-1}$.

Zur Kopplung diente eine 30 cm lange und 0.30 mm im Aussendurchmesser betragende Pt-Ir-Kapillare, die auf der einen Seite direkt in den Ausgang der Glaskapillare eingeführt und mit ihr verschmolzen wurde. Auf der anderen Seite führte sie in eine am MS-Rezipienten befestigte Glasdüse, die das aufgetrennte Gasgemisch direkt in den Formationsraum der Ionenquelle leitet. Die Kopplungsstelle zum Massenspektrometer wird differentiell gepumpt (Abb. 6). Die Ionisierungsspannung des Massenspektrometers betrug 70 eV, der Ionisationsstrom 1 mA und die Temperatur in der Ionenquelle 150°C . Die Gaschromatogramme wurden auf einem Y-t-Schreiber regi-

striert bei gleichzeitiger Integration der Peakflächen mit einem digitalisiertem Integrator (Autolab Minigrator, Spectra Physics). Die Massenspektren wurden mit einem schnellen UV-Oszillograph-Schreiber (Omni Ray, Modell SE 3006) aufgenommen.

Am Rezipienten waren in Höhe des Formationsraumes der Ionenquelle vier, um 90° in der horizontalen Ebene versetzte CF-Eingangsflansche angeschweisst. Diese wurden benötigt zum Anbringen der UHV-Druckmessröhre, der Glasdüse für die GC-



A = Analysator
F = Formationsraum mit Ionenquelle
D = Glasdüse
G = Gehäusewand des GC
H = Heizmantel
He = Helium-Separator

M = Metallkapillare des Gasdosierventils
K = Kapillarsäule
P = Pt-Ir-Kapillare
R = MS-Rezipient
S = Schutzrohr
V = Gasdosierventil

Abb. 6: Schema der GC-MS Kopplung mit Schnitt durch Transferline und MS-Rezipient

Zuführung, für ein UHV-Schauglas und für ein UHV-Gasdosierventil. Das UHV-Gasdosierventil ermöglicht ein kontrolliertes und mit der in den Formationsraum hineinragenden Metallkapillare ein direktes Einlassen von gasförmigen Substanzen in den Formationsraum der Ionenquelle (Abb. 6). Das Saphir-Schauglas soll neben einer Sichtüberwachung vor allem für Bestrahlungszwecke von über das Gasdosierventil in den Formationsraum gelangten Substanzen dienen. Bei der Druckmessröhre handelte es sich um eine UHV-Glühkathodenmessröhre (Balzers, Typ IMR 125), deren Messgrenzen mit 10^{-3} bis 4×10^{-10} mbar angegeben werden.

Das Gasdosierventil am MS-Rezipienten und das Sechswegeeinlassventil am Gaschromatographen waren über flexible Metallschläuche mit dem stationären Hochvakuumumpstand verbunden. Dies war deshalb erforderlich, da das Volumen zwischen der am Ventil angeschlossenen Probenzelle und dem Dichtbereich des Ventils vor dem Einlass der Gasprobe evakuiert sein musste. Andernfalls würde bei sämtlichen Analysenspektren ein stark störender Luftpeak auftreten oder bei luftempfindlichen Substanzen zu chemischen Reaktionen führen.

Zur Auftrennung von extrem leicht flüchtigen Gasen kann eine gepackte Vorsäule vor die Kapillarsäule geschaltet werden. Diese in der Analytik nur selten angewandte Methode verlangt für die gepackte Adsorptionssäule und für die Kapillarsäule unterschiedliche Durchflussgeschwindigkeiten, was einem Vorschalten entgegensteht. Mit dem Einbau eines Splitters kann der Durchfluss durch die Vorsäule eingestellt werden, wo-

durch eine Anpassung der Durchflussgeschwindigkeiten erzielt werden kann. Bei zugekoppelter Vorsäule besitzt die Kapillarsäule keine Trennfunktion mehr, sondern dient nur noch als Zuleitung zum Massenspektrometer.



Abb. 7: Kapillarsäulen-GC-MS System bestehend aus einem Gaschromatograph Carlo Erba 2300 direkt gekoppelt mit einem Balzers Quadrupolmassenspektrometer QMG 311.

II.3. METHODEN

II.3.1. ABFÜLLEN UND MISCHEN

Das Abfüllen der zu photolysierenden Substanzen, das Mischen mehrerer Substanzen sowie die Zugabe eines Standards bzw. grösserer Mengen eines Inertgases erfolgten an dem bereits früher beschriebenen und in Abb. 3 schematisch gezeigten Hochvakuumpumpstand. Sämtliche unter Normalbedingungen (25°C , 760 Torr) nicht gasförmigen Substanzen wurden vor dem Abfüllen in die Photolysezeile in ihrem Vorratsgefäss mehrmals entgast. Die Entgasung erfolgte an der Abfüllvorrichtung des Hochvakuumpumpstandes unter Ausfrieren der Substanzen mit flüssigem Stickstoff. Nach dem Entgasen wurden die ausgefrorenen Substanzen wieder langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei Mischungen, bestehend aus mehreren gasförmigen Substanzen, wurde zuerst jene Substanz in die Abfüllvorrichtung eingelassen, die innerhalb des gewünschten Gesamtdrucks den kleinsten Partialdruck aufwies.

Die Verweilzeit der Gase in der Abfüllvorrichtung sollte möglichst lange sein, um eine gute Durchmischung zu erzielen. Entscheidend begrenzt wurde die Verweilzeit durch eine Leckrate des Systems von $< 2 \text{ mTorr/min}$. Bei qualitativen Versuchen erschien eine Verweilzeit von 3 Minuten als ausreichend. Für quantitative Versuche kann die Leckrate durch Volumenvergrößerung der Abfüllvorrichtung gesenkt werden. Ermöglicht wird dies durch das Anhängen eines 4 l Glaskolbens.

Beim DMN konnte sofort nach dem Schliessen des Hahnes am Vorratsgefäss (Beendigung des Abfüllvorgangs) ein merklicher Druckverlust in der Abfüllvorrichtung festgestellt werden. Der Effekt einer Druckabnahme ohne feststellbare Dunkelreaktion berechtigte zu der Annahme, dass das DMN zu einer verstärkten Oberflächenadsorption neigt. Es war daher notwendig, das Verhalten von unbestrahltem DMN in der Photolysezelle zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde eigens eine Vollquarzzelle angefertigt, die in ihren Ausmassen der in Kapitel II.2.2. beschriebenen kleinen Photolysezelle entsprach, ergänzt mit einem zusätzlichen Kleinflansch zur direkten Druckmessung mit einer MKS Baratron-Messsonde.

Als Ergebnis kann festgehalten werden (Abb. 8), dass in den ersten drei Minuten nach Beendigung des Abfüllvorgangs rund 10 Prozent des abgefüllten DMN an der Zellwand adsorbiert werden. In den folgenden 60 Minuten ist eine weitere Adsorption von 20 Prozent feststellbar. Nach 2 Stunden Verweilzeit in der Zelle sind etwa 30 Prozent an der Zellwand adsorbiert. Erst danach kann grob von einer Gleichgewichtseinstellung



gesprochen werden. Das Adsorptionsverhalten des DMN gegenüber Metalloberflächen ist gleich demjenigen bei Quarzoberflächen. Nur in den ersten Sekunden nach dem Abfüllen erscheint die Adsorptionsrate etwas grösser zu sein. Vergleichsversuche mit Teflonoberflächen wurden nicht unternommen.

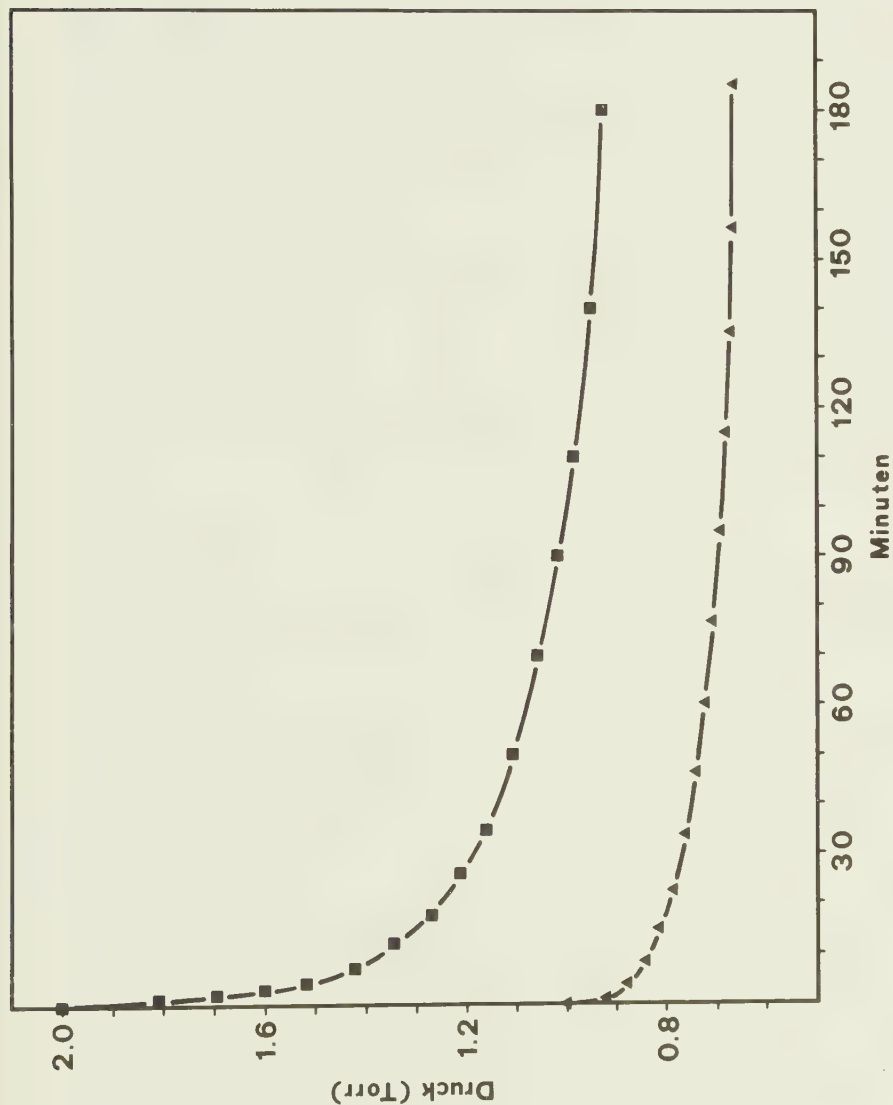


Abb. 8: Adsorptionsverhalten von DMN in der Photozelle (■ 2.0 Torr DMN, ▲ 1.0 Torr DMN)

Die Betrachtung des Adsorptionsverhaltens bei unterschiedlichen DMN-Drücken zeigte, dass bei höherem Abfülldruck (2.1 Torr) eine schnellere Druckabnahme erfolgt und eine Stabilisierung des Drucks auch nach 2 Stunden Verweilzeit noch nicht erkennbar ist. Hingegen verhält sich die Adsorption im Bereich von 1 Torr und 0.75 Torr Abfülldruck gleich. Unter Abfülldruck wird der im Moment der Probennahme angezeigte Druck verstanden. Eine Bestätigung fanden diese Werte durch eine zweite Messmethode, der UV-spektroskopischen Messung der optischen Dichte. Die Messungen ergaben einen ähnlichen Adsorptionseffekt, angezeigt durch die Abnahme der optischen Dichte in der Absorptionszelle.

Die aus diesen Versuchen gewonnenen Erkenntnisse für die praktische Handhabung des DMN und ähnlicher, stark adsorbierender Substanzen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Photolysezellen müssen nach jedem Versuch mit der Gasflamme an der Hochvakuumanlage ausgeglüht werden, damit bei jeder neuen Füllung in etwa die gleiche Wandoberfläche vorliegt.
2. Die Handgriffe beim Abfüllvorgang müssen so optimiert sein, dass sie bei jedem neuen Abfüllvorgang auf die Sekunde genau reproduziert werden können.
3. Als optimaler Abfülldruck für DMN sind Drücke von < 1 Torr anzusehen.
4. Nach Beendigung des Abfüllvorgangs sollte die Photolyse-

zelle noch 180 Sekunden (insbesondere bei Mischungen) mit der Abfüllvorrichtung verbunden bleiben.

5. Zur Einstellung des Gleichgewichtes Gasphase-Adsorptionsphase sollte die Photolysezelle für 2 Stunden im Dunkeln ohne Bestrahlung aufbewahrt werden.
6. Eine einfache Abschätzung der Zahl $\frac{dN}{dt}$ der pro Sekunde auf 1 cm^2 Oberfläche bei Raumtemperatur auftreffenden Moleküle ergab nach der kinetischen Gastheorie

$$\frac{dN}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad \{1\}$$

bei einer angenommenen Haftwahrscheinlichkeit S von 1, eine Geschwindigkeit der Adsorption R_a (108)

$$R_a = S \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad \{2\}$$

von 1×10^{22} Moleküle auf 1 cm^2 in der Sekunde, bei 1 Torr DMN und 298°K . Umgelegt auf die unterschiedlichen Zellen würde dies bedeuten, dass bei zunehmendem Verhältnis von Volumen zu Oberfläche die Adsorptionsgeschwindigkeit abnimmt. Tatsächlich liegt die berechnete Adsorptionsgeschwindigkeit in der kleinen 36 ml Absorptionszelle (Teilchenzahl: 1.2×10^{18} Moleküle bei 1 Torr) bei 1×10^{20} Moleküle auf 94 cm^2 in der Sekunde, während die 870 ml Photolysezelle (Teilchenzahl: 2.8×10^{19} Moleküle bei 1 Torr) mit einer Oberfläche von 575 cm^2 eine Adsorptionsgeschwindigkeit von 2×10^{19} Moleküle in der Sekunde aufweist. Es sollte daher immer darauf geachtet werden - sofern es apparativ möglich ist - mit einem möglichst grossen Zellvolumen zu arbeiten.

II.3.2. QUANTITATIVE MESSUNGEN

II.3.2.1. Messungen mit dem GC-MS Analysensystem

Für die quantitative Bestimmung der Photolyseprodukte wurde ein GC-Standard gesucht (innere Eichung mit Fremdsubstanz). In Testversuchen erwies sich n-Heptan als geeignet, da es bei den Anregungswellenlängen von 363,5 nm und 248,1 nm photochemisch stabil ist und eine sehr günstige Retentionszeit aufwies. Zusätzlich ist es aufgrund seiner kaum merklichen Adsorption an der Oberfläche der Photolysezelle sehr leicht zu handhaben. Bei einem Partialdruck von 100 mTorr n-Heptan sollte ein möglicher Einfluss auf die Photolysereaktion (z.B. Löschung angeregter Zustände) gering sein.

Aufbauend auf den geschilderten Voraussetzungen für eine quantitative Photolyse des DMN (Vergleichsstandard, Adsorptionsrate, Optimierung der Arbeitsweise) sollte die Abnahme des DMN nach einer bestimmten Bestrahlungszeit aus dem Peakflächenverhältnis von DMN zu n-Heptan ermittelt werden. Für die kleine Photolysezelle ergab sich bei unbestrahlter Mischung nach Einstellung des Gleichgewichtes ein Peakflächenverhältnis DMN/n-Heptan von 1.3 ± 0.06 . In der grossen Photolysezelle lag das Verhältnis bei 1.9 ± 0.04 . Auch hier kommt beim Vergleich der beiden Werte das günstigere Verhältnis von Volumen zu Oberfläche wieder deutlich zum Ausdruck. Das Verhältnis von 1.3 bzw. 1.9 entspricht einem DMN-Abfülldruck von 1 Torr bzw. einem tatsächlichen Photo-

lysedruck von 0.69 Torr (siehe Abb. 8). Setzt man das Verhältnis von 1.3 bzw. 1.9 gleich 100 Prozent, so kann man mit der nach der Bestrahlung ermittelten neuen Verhältniszahl die prozentuale Abnahme des DMN unter vorgegebenen Bedingungen ermitteln. Voraussetzung ist allerdings, dass die Empfindlichkeit des Detektors gegenüber dem DMN nicht druckabhängig ist. Über diesen Weg könnte auch der Partialdruck des nach der Photolyse noch vorhandenen DMN berechnet werden. Aus dem Partialdruck, dem Zellvolumen und der Temperatur ergibt sich dann nach dem idealen Gasgesetz die Teilchenzahl N .

Die mit den beiden Photolysezellen bei einer Anregungswellenlänge von 248.1 nm erzielten Werte variieren bei gleicher Bestrahlungsdauer und gleichem Bestrahlungsdruck zwischen 0 und 30 Prozent Photolyseumsatz. Interessant war jedoch, dass sämtliche Gaschromatogramme die Bildung von Photolyseprodukten nachwiesen, obwohl in einigen Fällen der Eduktpeak keinerlei Abnahme aufwies. Dies bedeutet, dass das photolysierte DMN sofort nachgeliefert wird durch Desorption von an den Zellwänden adsorbiertem DMN. Im Falle von kleineren Photolyseumsätzen kann dann die Situation eintreten, dass der Eduktpeak keinerlei Abnahme, d.h. gleiches Flächenverhältnis DMN/n-Heptan wie bei der unbestrahlten Probe, aufweist. Mit der Desorption ist auch erklärbar, warum bei höheren Umsätzen zwar eine Abnahme des Eduktpeaks registriert wurde, aber keine konstanten Flächenverhältnisse auftraten. Aufgrund des enormen Einflusses von adsor-

biertem DMN musste die Ermittlung der Zersetzungsquantenausbeute und des nach der Photolyse noch vorhandenen DMN-Partialdrucks über diesen Weg als unmöglich angesehen werden.

Einen weiteren Beweis für die Desorption des DMN von der Zellwand lieferten die Werte der Peakflächenverhältnisse von mehreren GC-MS Analysen aus einer einzigen bestrahlten Zellfüllung. Die erste Analyse erbrachte immer den kleinsten Wert, mit jeder nachfolgenden Analyse stieg der Wert an, d.h. bei Verringerung der n-Heptan Konzentration in der Zelle blieb trotz Entnahme die DMN Konzentration in der Zelle konstant. Das hier aufgezeigte Adsorptions- und Desorptionsverhalten deutet auf eine Physisorption hin. Die DMN Moleküle dürften in mehreren Schichten verhältnismässig locker an der adsorbierenden Oberfläche haften. Die Bindung an die Oberfläche beruht auf Dispersionskräften. Da die Haftstärke der einzelnen Schichten mit der Entfernung zur Oberfläche abnimmt, können geringe Temperaturschwankungen schon grosse Effekte erzielen.

Bei den Versuchen zur quantitativen Photolyse des DMN wurde nicht nur die Peakfläche des Eduktes mit der des Vergleichsstandards n-Heptan verglichen, sondern auch die Peakflächen der Produkte. Ein Vergleich der Flächenverhältnisse Gaspeak (H_2 , N_2 , NO , N_2O) zu n-Heptan ergab ein relativ konstantes Flächenverhältnis mit einer Standardabweichung von ± 7 Prozent. Besonders interessant ist die Feststellung,

dass bei mehreren Analysen aus einer Photolyseprobe sich das Flächenverhältnis Gaspeak/n-Heptan überhaupt nicht veränderte, im Gegensatz zu DMN/n-Heptan. Die leicht flüchtigen Gase H_2 , N_2 , NO und N_2O dürften ähnlich wie das n-Heptan keiner nennenswerten Wandadsorption unterliegen.

Gegenüber den leicht flüchtigen Photolyseprodukten ergaben die Flächenverhältnisse von $CH_3-N=CH_2$ /n-Heptan und $CH_2=NOH$ /n-Heptan keine konstanten Werte. Die oft sehr grossen Schwankungen könnten zum Teil ebenfalls auf eine Wandadsorption zurückgeführt werden. Grösstenteils dürften die Schwankungen aber auf der Isomerisierung beider Substanzen zu ihrem Trimeren beruhen, die optisch sichtbar an der Zellwand kondensierten. Eine quantitative Aussage ist auch bei diesen Photolyseprodukten nicht möglich.

Die Gefahr einer weiteren Wandadsorption während der Probeneingabe in den Gaschromatographen (beispielsweise am Gaseinlasssystem oder in der Gaseinlasschleife) scheint nicht allzu gross zu sein. Bei Untersuchungen über das Adsorptionsverhalten von DMN in der Photolysezelle in Anwesenheit grösserer Heliummengen (> 60 Torr) konnte keine grosse DMN Adsorption an den Zellwänden mehr festgestellt werden. Da die Photolyseproben vor Eingabe in den Gaschromatographen stets mit Helium verdünnt werden (Druck in der Photolysezelle 70 - 75 Torr) und die Gaseinlasschleife beheizt wird, ist die Gefahr einer Wandadsorption verringert.

II.3.2.2. Bestimmung der Zersetzungsquantenausbeute

Wie in Abschnitt II.3.2.1. deutlich wurde, bestehen bezüglich quantitativer Aussagen erhebliche Schwierigkeiten. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Zersetzungsquantenausbeute ϕ_z ergab sich aus der während dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnis, dass DMN bei längerwelligen Anregungen in der Gasphase photochemisch instabil ist (siehe Abschnitt III.). Das dabei gebildete Dimethylaminradikal reagiert in Anwesenheit von 5 Torr 15-N markiertem ^{15}NO mit diesem zu markiertem Dimethylnitrosamin DM^{15}N . Unter der Annahme, dass das markierte DM^{15}N das gleiche Adsorptionsverhalten wie das unmarkierte DMN zeigt und somit aus analytischer Sicht auf das Gleichgewicht $\text{DMN}_{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{DMN}_{\text{ads}}$ keinen Einfluss ausübt, spielt die Adsorption an der Zelloberfläche bei der massenspektroskopischen Analyse keine entscheidende Rolle mehr. Die Belegung der Zelloberfläche mit DMN und DM^{15}N würde im selben Verhältnis erfolgen, wie die beiden Substanzen in der Gasphase vorliegen.

Das photolysierte Gasgemisch wurde direkt über den Gaseinlass am MS-Rezipienten in das Massenspektrometer eingegeben und durch Aufnahme des Massenspektrums anhand der Massenpeaks mit m/e 74 und m/e 75 nachgewiesen. In Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer konnte anhand der Peakflächen die Zunahme von Peak m/e 75 bei gleichzeitiger Abnahme von Peak m/e 74 beobachtet werden. Aus dem Umsatz und der Lichtintensität lässt sich dann die Zersetzungsquantenausbeute ermitteln. Die Zersetzungsquantenausbeute kann bei

einer Anregungswellenlänge von 363.5 nm nach folgender Formel berechnet werden:

$$\phi_z = \frac{\text{Anzahl diss. Moleküle}}{\text{Anzahl absorb. Photonen}} = \frac{N_{\text{Prod}}}{I_{\text{abs}}} = \frac{k \times V_{\text{Zelle}} \times U}{I_{\text{abs}}} \quad \{3\}$$

Die Anzahl dissoziierter Moleküle N_{Prod} ist das Produkt von einer Konstanten k multipliziert mit dem Zellvolumen und dem Umsatz U . Die Konstante k ist gegeben durch die Anzahl der Moleküle bei 1 Torr in M l^{-1} . Der Umsatz U gibt die gebildete Menge an DM^{15}N in Torr wieder, die sich aus dem korrigierten Peakflächenverhältnis errechnen lässt. Die Anzahl der absorbierten Photonen I_{abs} errechnet man aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz, wobei die eingestrahlte Intensität I_0 in Photonen/Zeit gegeben ist.

$$\begin{aligned} I &= I_0 \times e^{-\epsilon c l} \\ I_{\text{abs}} &= I_0 - I \\ I_{\text{abs}} &= I_0 \times (1 - e^{-\epsilon c l}) \end{aligned} \quad \{4\}$$

II.3.2.3. Kinetische Messungen

Ähnlich wie bei der Bestimmung der Zersetzungsquantenausbeute beruhten die kinetischen Messungen auf der photochemischen Instabilität des DMN im langwelligen UV-Bereich und dem dadurch möglichen Austausch der NO-Gruppe gegen ^{15}NO . Die Versuche wurden mit 1.5 Torr DMN + 4.5 Torr ^{15}NO in der grossen 6 Liter Photolysezelle durchgeführt. Die Kugelzelle

war in den Strahlengang der Photolyseapparatur eingebaut und zusätzlich an das Gaseinlassventil des MS-Rezipienten angeschlossen, um während der gesamten Bestrahlungszeit fortlaufend die Abnahme von DMN und die Bildung von $DM^{15}N$ massenspektroskopisch verfolgen zu können. Das Verhältnis der beiden Peakflächen $DMN/DM^{15}N$ aufgetragen über der Bestrahlungszeit erlaubt kinetische Aussagen.

II.3.3. BESTIMMUNG DER BESTRAHLUNGSINTENSITÄT

Zur Bestimmung der Zersetzungsquantenausbeute muss die in die Photolysezelle eingestrahlte Intensität des monochromatischen Lichtstrahls bekannt sein. Für routinemässige Messungen wurde das oben beschriebene Radiometer verwendet. Der messtechnische Aufbau war ähnlich der in Abbildung 11 gezeigten Messapparatur. Die spektrale Empfindlichkeit des Radiometers wurde nach einer Kalibrationskurve für die Photodiode korrigiert. Oberprüft wurde das Radiometer mit den zwei nachfolgend angeführten Methoden, die in der Literatur als sehr zuverlässig beschrieben werden, jedoch aufgrund ihrer grossen Empfindlichkeit und wegen des erforderlichen Aufwandes für eine routinemässige Lichtmessung als nicht praktikabel erschienen.

II.3.3.1. Aceton-Actinometrie (109)

100 mTorr Neon und 5.0 Torr Aceton wurden in der Photolysezelle mit einer Anregungswellenlänge von 279.3 nm dreissig Minuten lang bestrahlt. Die Photolysezelle wurde in der Halterung mit einem Heizband umwickelt um das Gemisch während der Photolyse bei 130 - 140 °C zu halten. Nach der Bestrahlung wurde das nicht photolysierte Aceton zusammen mit dem gebildeten Athan in der Zelle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und das in der Gasphase verbliebene Neon zusammen mit dem Photoprodukt CO durch direkten Einlass in den MS-Rezipienten massenspektroskopisch detektiert. Über die Ermittlung des Verhältnisses CO/Ne aus den Probengasspektren kann unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren (Restgas, relative Empfindlichkeit des MS gegenüber CO/Ne) der Druck an gebildetem CO errechnet werden. Für die Berechnung der Lichtintensität mittels der Aceton-Actinometrie müssen folgende Parameter bekannt sein: Wellenlänge, Bestrahlungsdauer, Druck an gebildetem CO, Zellvolumen und Zelllänge.

II.3.3.2. Ferrioxalat-Actinometrie (109,110)

Eine verdünnte 0.006 M Lösung von $K_2Fe(C_2O_4)_3$ in 0.1 N Schwefelsäure wurde in der Photolysezelle bestrahlt.



Die gebildeten Fe^{2+} -Ionen ergeben mit 1.10-Phenanthrolin einen rot gefärbten Komplex, dessen hoher Extinktionskoeffizient eine genaue Bestimmung auch geringer Lichtintensitäten ermöglichte. Die Quantenausbeute von Fe^{2+} im Ferrioxalat-Actinometer liegt bei 1.

II.3.4. ABSORPTION UND EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN

Das Absorptionsspektrum von DMN bei Raumtemperatur wurde mit der Vollquarz-Absorptionszelle im UV-Spektrophotometer gemessen. Als Referenz diente eine baugleiche Zelle, die zuvor evakuiert wurde. Die spektrale Bandbreite betrug 0.3 nm und der Abfülldruck lag bei 0.75 Torr DMN.

Die Ermittlung der für quantitative Aussagen notwendigen Extinktionskoeffizienten gestaltete sich aufgrund der in den Abschnitten II.3.1. und II.3.2. beschriebenen Adsorptionseffekte des DMN äusserst schwierig. Es galt eine Methode zu finden, deren Messergebnisse möglichst unbeeinflusst von Adsorptionseffekten sein sollten. Die Messung der optischen Dichte erfolgte nach zwei Methoden.

II.3.4.1. Messung mit UV-Spektrophotometer

Als Zellen dienten zwei Absorptionszellen (Probe und Referenz), die während der gesamten Versuchsdauer und während

des Probenwechsels unverändert im Strahlengang des UV-Spektrophotometers verblieben. Die Referenzzelle war evakuiert, während die Probenzelle direkt über einen 1 m langen, flexiblen Metallschlauch mit der Abfüllanlage des fahrbaren Tisch-Hochvakuumpumpstandes verbunden war (Abb. 9). Die Abfülldauer lag zwischen 20 und 60 Sekunden. Die bei Beendigung des Abfüllvorgangs vorliegende DMN Konzentration wird gleichzeitig sowohl in Form der optischen Dichte durch den

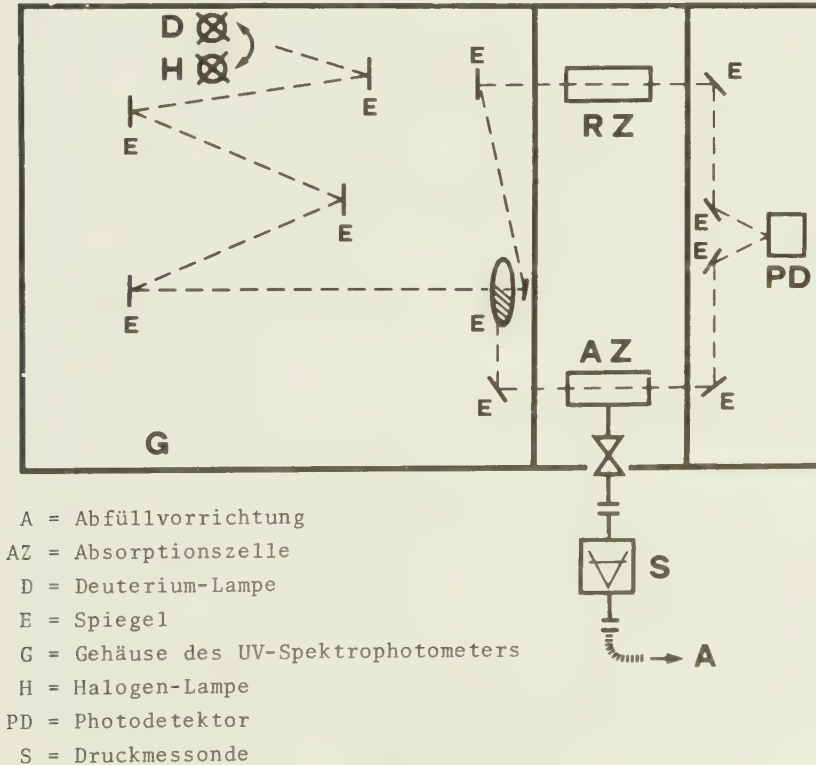


Abb. 9: Schematische Darstellung der Absorptionsmessung mit dem UV-Spektrophotometer

UV-Spektrophotometer als auch in Form des Drucks durch eine direkt an der Absorptionszelle montierte Druckmesssonde wiedergegeben. Zwischen erzielttem Abfülldruck und Wiedergabe der optischen Dichte bestand also nur eine minimale Möglichkeit der Wandadsorption. Nennenswerte Wandadsorption ist nur innerhalb des Abfüllvorgangs möglich. Der aus der optischen Dichte nach Lambert-Beer berechenbare dekadische Extinktionskoeffizient müsste daher möglichst genau dem maximalen ϵ -Wert des DMN in der Gasphase entsprechen.

$$OD = \epsilon \times c \times d \quad \{5\}$$

Die Möglichkeit, dass die erhaltenen Werte zu gross sind, bedingt durch eine während des Abfüllvorgangs an den Zellfenstern erfolgenden Adsorption, scheint mit Abbildung 10

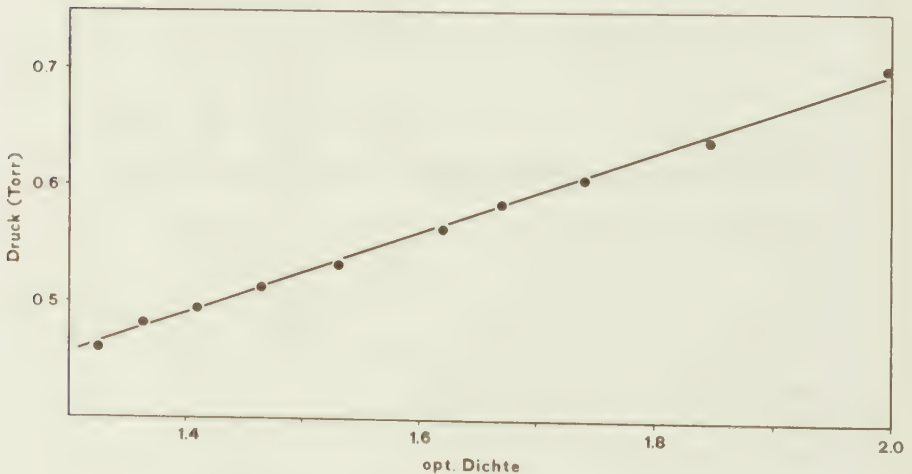


Abb. 10: Vergleich zwischen den angezeigten Konzentrationen von Druckmesssonde und UV-Spektrophotometer

widerlegt werden zu können. Trägt man den gemessenen Druck gegen die optische Dichte auf, so ergibt sich eine Gerade. Die Zahl der an den Zellfenstern (Fläche des Lichtstrahls) adsorbierten Moleküle dürfte im Verhältnis zu den nicht adsorbierten, frei im Strahlengang befindlichen absorbierenden Molekülen viel zu gering sein, um eine Erhöhung der optischen Dichte zu bewirken.

II.3.4.2. Messung mit Radiometer

Die Messzelle war direkt über einen 1 m langen, flexiblen Metallschlauch mit der Abfüllvorrichtung des fahrbaren Tisch-Hochvakuumpumpstandes verbunden. Durch das direkte Anbringen der Druckmesssonde an der Zelle konnten die Druckverhältnisse ziemlich genau wiedergegeben werden. Die Zelle selbst war im Strahlengang der Photolyseapparatur montiert (Abb. 11). Die Irisblende wurde soweit geschlossen, bis kein Licht mehr an die Zellwände gelangte, um einen Intensitätsverlust bzw. eine Reflexion zu verhindern. Abgefüllt wurden stets ein Torr DMN, dessen Absorptionsvermögen sofort nach Beendigung des Abfüllvorganges durch eine Intensitätsabnahme des Lichtstrahls von dem Radiometer angezeigt wurde. Die Differenz aus evakuierter und mit DMN gefüllter Zelle entspricht dem Absorptionsvermögen. Alle Messungen wurden bei unverändertem Aufbau (Zelle nie ausgebaut) durchgeführt. Die Berechnung des Extinktionskoeff-

fizienten erfolgte nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$\log \frac{I_o}{I_{abs}} = \epsilon \times c \times d. \quad \{6\}$$

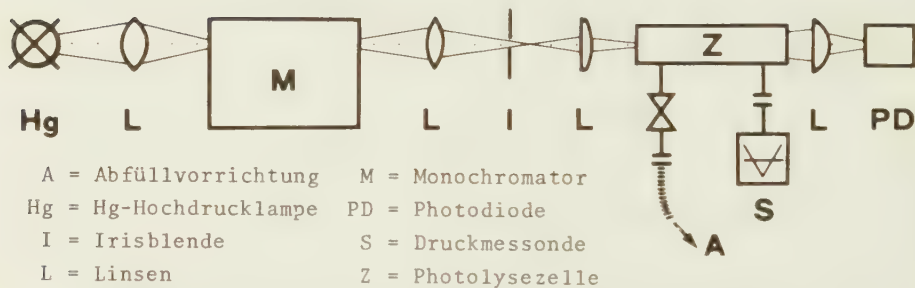


Abb. 11: Schematische Darstellung der Absorptionsmessung mit dem Radiometer

II.3.5. GASANALYSEN

II.3.5.1. Allgemeines

Die Analyse der photolysierten Gasproben wurde mit dem in Abschnitt II.2.6. beschriebenen GC-MS System durchgeführt. Die Auftrennung der Photolyseprodukte erfolgte über die oben beschriebene Glaskapillarsäule im Gaschromatographen.

Die Temperatur des Injektors betrug 150 °C, die Säulentemperatur variierte zwischen -15 °C und 40 °C und wurde nach 180 Sekunden mit einer Geschwindigkeit von 30 °C in der Minute auf Temperaturen zwischen 80 °C und 120 °C hochgefahren. Beim Einlass der Proben aus der Zelle in das GC-MS Analysensystem galt es zu beachten, dass das Totvolumen zwischen Sechsweghahn und Photolysezelle stets gut evakuiert wurde. Eine Eichkurve, in welcher die Konzentration des in der Photolysezelle vor dem Einlass vorhandenen DMN gegen das GC-Signal (Peakfläche) aufgetragen wird, konnte aufgrund der bereits ausführlich behandelten Adsorptionsprobleme nicht erstellt werden.

Die Verwendung des Massenspektrometers als GC-Detektor ermöglichte zwei verschiedene Betriebsarten des Systems. Die Einstellung auf eine bestimmte wählbare Masse ergibt einen selektiven Detektor SIM (single ion monitoring), während ein integraler Detektor TIC (total ion detector) bei einer Registrierung über alle Massen gegeben ist. Mit der im Quadrupol-Steuergerät eingebauten Programmiereinheit (Auto-control) ergab sich die Möglichkeit, auch Photolysegemische selektiv zu detektieren. Das erhaltene Spektrum ist dann das Ergebnis einer temperaturprogrammierten Kapillarsäulentrennung und einer mit den für jedes Photolyseprodukt spezifischen Analysendaten vorprogrammierten Steuerung des Massenspektrometers.

II.3.5.2. Nachweis leicht flüchtiger Gase

Photolysegemische mit leicht flüchtigen Gasen wie H_2 , N_2 , NO und N_2O konnten mit der Kapillarsäule auch bei tieferen Temperaturen ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) nicht in die einzelnen Komponenten aufgetrennt werden, sondern diese Gase erschienen geschlossen in einem einzigen Peak. Bei Temperaturen unter $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestand die Gefahr der Auskristallisation der Belegungsphase in der Säule.

Die Identifizierungsschwierigkeiten des nicht aufgelösten Peaks führten zu dem Versuch, eine gepackte Adsorptionssäule (4.5 mm x 2 m, Molekularsieb 5A, 60 bis 80 Mesh) vor Splitter und Kapillarsäule zu schalten. Die schwer flüchtigen Gase wurden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Kältegemisch aus flüssigem Stickstoff-Xthanol ausgefroren. Die Analysen wurden mit steigender Säulentemperatur ($15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) von $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefahren. Diese Methode erwies sich als sehr praktikabel und wurde durch eine Arbeit von Hirota (111) bestätigt, der atmosphärische Luftproben in gleicher Weise auf den Gehalt an N_2O untersuchte.

Eine weitere Methode zum Nachweis leicht flüchtiger Gase war mit ihrer direkten Bestimmung durch den Massenspektrometer gegeben. Zu diesem Zwecke mussten ebenfalls alle in der Photolysezelle vorhandenen, mit flüssigem Stickstoff kondensierbaren Substanzen, ausgefroren werden. Die noch vorhandenen, in der Gasphase befindlichen Substanzen wurden dann über das Gasdosierventil am MS-Rezipienten in den

Formationsraum eingelassen. Der Massenspektrometer kann dabei nach der TIC-Methode wie auch nach der SIM-Methode betrieben werden, in dem er periodisch mit einer wählbaren Umschaltfrequenz auf die in diesem Falle gesetzten Massen mit m/e 2, m/e 28 und m/e 30 umschaltet. Mit dieser Methode gelang es H_2 , N_2 und NO zu identifizieren. Nach dem Abpumpen dieser drei Gase und dem Erwärmen des ausgefrorenen Zellinhalts auf $-80^\circ C$ konnte mit selektiver Registrierung auf m/e 44 anschliessend auch N_2O nachgewiesen werden.

II.4. EMPFINDLICHKEIT DER KAPILLARSÄULEN-GC-MS METHODE

II.4.1. BESCHREIBUNG DER EMPFINDLICHKEITSMESSUNG

Die Empfindlichkeit der Kapillarsäulen-GC-MS Methode gegenüber Nitrosaminen wurde an der GC-MS Kombination Carlo Erba 4160-01/Balzers QMG 511 mit DMN, Diäthylnitrosamin (DEN) und N-Nitrosopiperidin (NNP) in Lösung getestet. Als Lösungsmittel dienten Äthanol, Methanol und Cyclohexan. Die Konzentration der Nitrosamine in den verwendeten Standardlösungen lag zwischen 10^{-3} und 10^{-5} Mol und die eingespritzten Probenmengen differierten zwischen 0.1 μl und 1.0 μl . Unter Anwendung eines Temperaturprogramms erwies sich für die Auftrennung des Standardgemisches eine Polypropylen-

glycol-Kapillarsäule (UCON LB 550 X) als sehr gut geeignet. Das Temperaturprogramm wurde 4 Minuten isotherm mit 80 °C gefahren, danach wurde in Schritten von 30 °C/min auf 150 °C aufgeheizt. Für die Ermittlung der Nachweisgrenze der einzelnen Nitrosamine wurde das Massenspektrometer als selektiver Detektor SMC (selected mass chromatogramm) benutzt.

II.4.2. ERGEBNISSE

Die erhaltenen Ergebnisse beruhen auf einer Optimierung sämtlicher bei der Analyse eine Rolle spielender Parameter. Die Leistungsfähigkeit des für diese Arbeit getesteten Systems liegt im Picogramm-Bereich (10^{-12} Mol)*, wie dies aus Tabelle 8 und den Abbildungen 12 und 13 ersichtlich ist.

Substanz	Retentionszeit in Sekunden	Nachweisgrenze in pg
DMN	250	< 74
DEN	340	< 102
NNP	540	< 114

Tab. 8: Retentionszeit und Nachweisgrenze von DMN, DEN und NNP

Die Retentionzeiten liegen unter dem Gesichtspunkt von Routineanalysen in einem äusserst günstigen Zeitbereich. Die Nachweisgrenze bei der getesteten Gerätekombination dürfte mit Sicherheit noch um eine Zehnerpotenz unter den

(* 10^{-12} Mol $\cong$ 74 pg DMN)

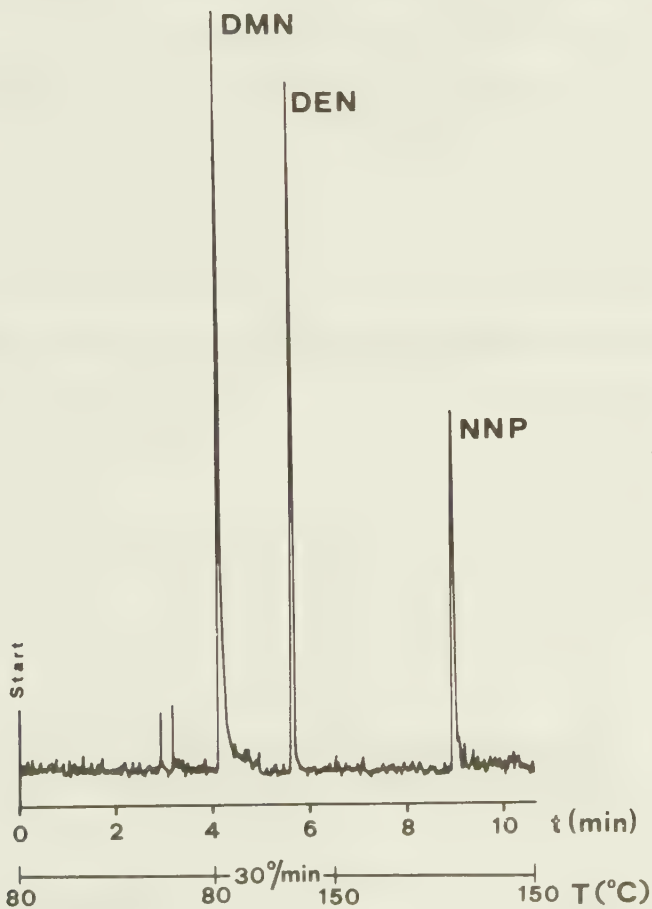


Abb. 12: Gaschromatographische Trennung eines Nitrosamin-
gemisches (740 pg DMN, 1.02 ng DEN, 1.14 ng NNP)
mit Hilfe eines Temperaturprogramms

hier angegebenen Werten liegen. Auf diesen Beweis wurde jedoch verzichtet, da mit dem Empfindlichkeitstest nicht unbedingt die Grenzen dieser Kombination aufgezeigt werden sollten, sondern nur die Möglichkeit, wie in noch sinnvoller und vertretbarer Art und Weise die Leistungsfähigkeit dieses vorhandenen GC-MS Systems demonstriert werden kann.

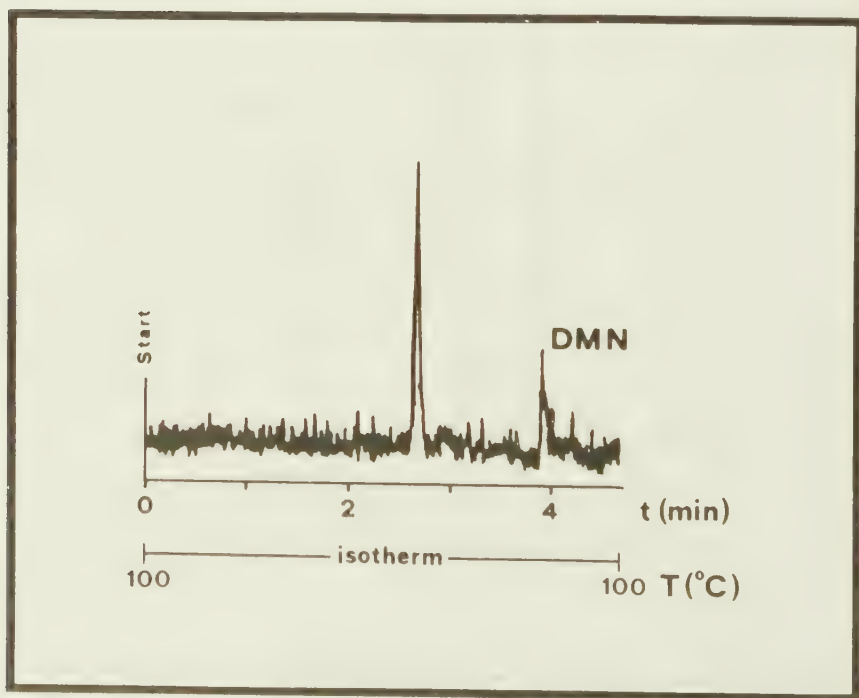


Abb. 13: Gaschromatographischer Nachweis von 74 pg DMN

II.4.3. VERGLEICHE UND FOLGERUNGEN

Grundsätzlich gilt bei der hier angewandten SMC-Methode, dass das Lösungsmittel kein Massenfragment aufweisen sollte, das mit dem M^+ -Peak der gesuchten Substanzen identisch ist. Im vorliegenden Fall konnte Äthanol mit Masse 46 keinerlei störenden Einfluss auf die gesuchten Massen 74, 102 und 114 ausüben, während bei einer integralen Registrierung die geringen Mengen an Nitrosamin von der enormen Menge an Lösungsmittel völlig überdeckt werden. Ein weiterer Beweis für die Empfindlichkeit der Methode war der Nachweis der Verunreinigungen (i-Amylalkohol) im Alkohol, die bei grosser Verdünnung die Konzentration an Nitrosamin sogar übertrafen (Abb. 13).

Literatur	Methode	Nachweisgrenze
(82)	GC-MS Kapillarsäule	200 - 500 ng
(112)*	HPLC - UV Detektor	1.1 ng
(113)	gep. Säule, FID	3 ng
(114)	GC - MS gep. Säule	5 ng
(115)*	GC - TEA	> 100 pg
(95)*	GC - TEA	> 100 pg
(88)*	GC - MS gep. Säule	10 pg
	GC - TEA	50 pg
(91)*	gep. Säule, FID	3 ng
	HPLC - UV Detektor	3 ng
Geiger/Mandel 1980	GC - MS Kapillarsäule	< 74 pg

Tab. 9: Nachweisgrenze für DMN mit verschiedenen Analysemethoden, (* Spektren nicht publiziert).

Obiger Literaturvergleich zeigt, dass das erhaltene Ergebnis jedem Vergleich standhält. Es scheint das bisher beste Ergebnis bezüglich der Kapillarsäulen-GC-MS Methode überhaupt zu sein (Faktor 10^3 besser). Gegenüber der allgemeinen GC-Trennung (gepackte Säule/FID) und gegenüber der HPLC-UV Methode ist ebenfalls eine Verbesserung um Faktor 10^2 erkennbar. Die in den Jahren 1975/76 gross propagierte GC-TEA Methode scheint nach dem hier vorliegenden Ergebnis keinesfalls empfindlicher zu sein. Auffallend vor allem auch die wesentlich eindeutigeren Spektren, da alle anderen Methoden mit dem starken Tailing des Lösungsmittel-peaks zu kämpfen haben.

Eine Verbesserung der Nachweisgrenze bis zu einem Faktor 100 (10^{-14} Mol) erscheint durchaus realisierbar zu sein, wenn zusammen mit einigen technischen und elektronischen Verbesserungen das gesamte Analysensystem nur auf die Bedürfnisse der Luftanalytik ausgerichtet würde. Möglich erscheint insbesondere die direkte Einführung der Glaskapillarsäule in den MS-Rezipienten, unter Wegfall der Kopplung mit der 30 cm langen Pt-Ir-Kapillare. Ein vom Computer gesteuerter Programm- und Detektionsablauf würde eine fortlaufende Probeneingabe und die Aufsummierung geringster Substanzmengen ermöglichen. Der Nachweis von Nitrosaminkonzentrationen im Femtogrammbereich (10^{-13} bis 10^{-15} Mol) ermöglicht bei Konzentrationen, wie sie von Fine und Epstein (20,22) in der Atemluft einiger amerikanischer Städte gefunden wurden, den direkten Nachweis aus der Gasphase

(Atemluft). Das bisher notwendige und mit Fehlern behaftete Sammeln und Aufkonzentrieren würde entfallen.

Probennahmesysteme müssen zwei Funktionen erfüllen: Zum einen dienen sie der Probenaufbereitung (Abtrennung von Verunreinigungen), zum anderen müssen sie gewährleisten, dass die zu messende Komponente unverändert zum Messgerät gelangt. Im Falle eines noch im Femtogrammbereich anwendbaren Messgerätes, würde das Probennahmesystem sich sehr vereinfachen, da weder Luft angesaugt werden müsste, noch eine Aufkonzentrierung notwendig wäre. Prinzipiell würde ein direkt am Messgerät montiertes Sechswegventil mit Einlassschleife (1 und 3 ml) ausreichen. Dieses einfache Entnahmesystem erfüllt die Bedingung, dass die Messgeräte so dicht wie möglich bei der Entnahme angeordnet sein sollten. Lange Messgaswege zwischen Entnahme und Messgerät können durch wechselnde Temperatur- und Druckbedingungen mit Reaktions- und Adsorptionseffekten Veränderungen der Messkomponenten bewirken. Wo längere Wege gegeben sind, muss eine Beheizung der Entnahmeleitungen erfolgen. Wichtig erscheint eine lückenlose Beheizung aller gasführenden Teile, um Sorptionseffekte zu vermeiden.

Die Erfahrungen mit dem Kapillarsäulen-GC-MS System zeigen, dass es die an Prozessanalysengeräte gestellten Kriterien wie Langzeitstabilität, Verfügbarkeit bei minimalem Wartungs- und Kalibrierungsaufwand, hohe Selektivität der Messkomponente in einem Gasgemisch, genügende Empfindlichkeit bei kleineren Konzentrationen und schnelle Ansprechzeit

durchaus erfüllen kann. Leider erweckt die Industrie derzeit den Eindruck, an der Entwicklung praxisorientierter Messgeräte für Feldmessungen wenig Interesse zu besitzen. Der bei den Umwelt- und Prozesschromatographen erkennbare Trend zur Weiterentwicklung der gekühlten Sammelsäulen oder der Membrananreicherung, löst nicht unbedingt die dort gegebenen Sorptions- und Artefaktprobleme. Sinnvoller erscheint es die Nachweisgrenzen für umweltrelevante Substanzen durch Weiterentwicklungen der Detektorsysteme zu senken. Insgesamt steht mit der Kapillarsäulen-GC-MS-Computer-Technik ein Analysensystem zur Verfügung, welches der Luftanalytik im Bereich unter 10^{-12} Mol Substanzkonzentration den direkten Nachweis gesuchter Substanzen aus der Gasphase ermöglichen kann.

II.5. SICHERHEIT

Der Umgang mit den potentiell krebserzeugenden Nitrosaminen erfordert allergrösste Vorsicht und besondere Massnahmen zum Schutze der Gesundheit. Nach dem schweizerischen Giftgesetz vom 21. März 1969 wird DMN der Giftklasse 1 (DL_{50} unter 5 mg/kg) zugeordnet. In den Vereinigten Staaten wurde 1973 der MAK-Wert für DMN auf Null festgesetzt (116). Die Deutsche Forschungsgemeinschaft gibt in ihren MAK-Richtlinien von 1978 für DMN keine Konzentrationswerte an (117), da es sich nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis

beim DMN um einen Stoff handelt, der eine Krebsgefährdung für den Menschen bedeutet und daher keine noch als unbedenklich anzusehende Konzentration angegeben werden kann.

Alle Arbeiten mit Nitrosaminen fanden an den Abfüllvorrichtungen der Hochvakuumumpumpstände statt, was ein völlig abgeschlossenes System garantierte. Sämtliche Austrittsöffnungen der Pumpstände und des Analysensystems (Helium-Separator, Splitter, Drehschieberpumpen) wurden über ein eigenes Leitungssystem für die Abgase an den Abzug angeschlossen. Das Abfüllen der Nitrosamine aus dem Handelsgefäß in das Vorratsgefäß erfolgte mit Pasteur-Pipetten ebenso unter dem Abzug, wie der Ölwechsel bei den Drehschieberpumpen. Bei all diesen offenen Nitrosaminarbeiten wurden Einweghandschuhe getragen. Zur Reinigung aller mit Nitrosaminen in Berührung geratener Geräte stand ein HBr-Eisessig Bad zur Verfügung (118). Ebenso wurden Nitrosaminreste mit HBr-Eisessig vernichtet.

Ein Entweichen der Nitrosamine in das Labor war bei sachgemäßer Handhabung ziemlich ausgeschlossen. Fremdpersonen konnten, sofern sie es nicht absichtlich darauf angelegt hätten, kaum ungewollt mit diesen gefährlichen Substanzen in Berührung kommen. Die gleichen Sicherheitsvorkehrungen galten auch für die anderen Substanzen wie z.B. Äthylenimin, Hydrazinderivate, Methyljodid und die Amine. Bei diesen Substanzen handelte es sich teilweise um krebserregende, toxische oder in Gemischen mit Luft auch explosive Substan-

zen. Vorsicht ist insbesondere bei den handelsüblichen sekundären und tertiären Aminen geboten, die meist mit den entsprechenden Nitrosaminen verunreinigt sind (119).

III. E R G E B N I S S E

III.1. PHOTOPHYSIKALISCHE ERGEBNISSE

III.1.1. ABSORPTIONSSPEKTRUM

Das Gasphasenabsorptionsspektrum von DMN bei Raumtemperatur im Bereich zwischen 430 nm und 200 nm wird in Abbildung 14 wiedergegeben. Das Spektrum ist charakterisiert durch drei Absorptionsbanden unterschiedlicher Intensität. Einer schwachen Bande mit vibratorischer Struktur im längerwelligen UV-Bereich des Spektrums, einer starken strukturlosen Absorptionsbande bei 227 nm und einer ebenfalls strukturlosen Bande bei 206 nm. Die Bande im längerwelligen Bereich unterscheidet sich von den Absorptionsspektren in Lösungsmitteln (25,26) nur durch ihre bessere Auflösung, während das Spektrum im kürzerwelligen Bereich im wesentlichen identisch ist mit dem von Tanaka (28) veröffentlichten und in Abschnitt I.2.1. beschriebenen Gasphasenspektrum.

In Abhängigkeit von den in Abschnitt II.3.4. beschriebenen Messmethoden wurde bei Raumtemperatur für den längerwelligen Übergang ein Extinktionskoeffizient von $64 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (UV-

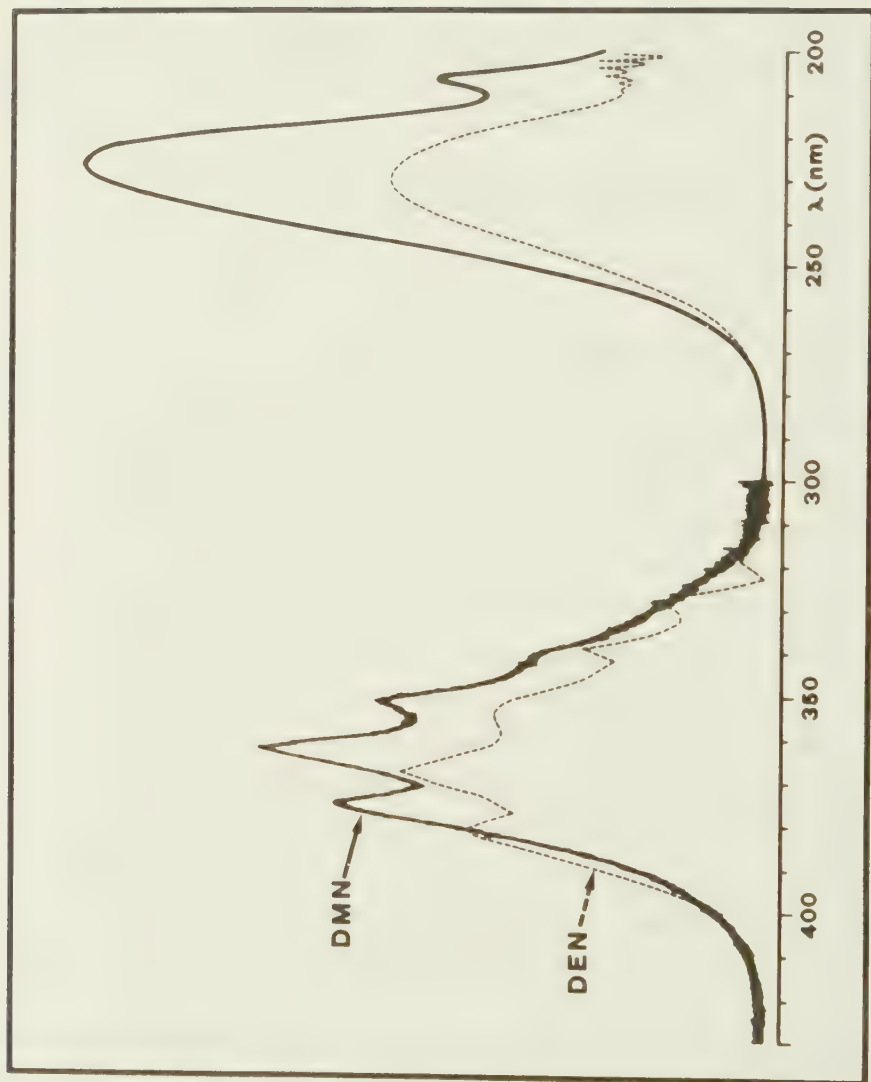


Abb. 14: Absorptionsspektrum von 0.75 Torr DMN und 2.0 Torr DEN in der Gasphase bei Raumtemperatur.

Methode	$\lambda_{\text{max}} : 363.5 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{max}} : 227 \text{ nm}$
UV-Spektrophotometer	$68 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$4600 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Radiometer		--
Lit. (25)	$50 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$5200 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Lit. (26)	$98 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	--

Tab. 10: Extinktionskoeffizienten des DMN in der Gasphase

Spektrophotometer) bzw. $72.5 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Radiometer) ermittelt. Der in Tabelle 10 angegebene Extinktionskoeffizient $\epsilon = 68 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ entspricht dem gemittelten Wert aus den beiden Messergebnissen. Dieser Wert liegt zwischen den in der Literatur bisher veröffentlichten Extinktionskoeffizienten. Ein genauer Vergleich ist nicht möglich, da bei den Literaturdaten keine Versuchsbedingungen angegeben wurden. Ähnliches gilt für den kürzerwelligen Wert $\epsilon = 4600 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

III.1.2. EMISSIONSSPEKTREN

Der Versuch mit einer Anregungswellenlänge von 363.5 nm über das Emissionsspektrum Hinweise auf Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zu bekommen, lieferte keine positiven Hinweise. Dies bestätigt die von Bamford (79) gemachten Beobachtungen.

Oberlegungen zum Nachweis des N_2O , das wie nachfolgend be-

schrieben bei allen kürzerwelligen Photolyseversuchen als Produkt gefunden wurde, führten zu dem Versuch, die Emission von HNO zu messen. Wie aus der Literatur bekannt ist (120,121), verläuft die Bildung des N_2O nach folgendem Mechanismus:



Bei dieser Reaktionsfolge wäre das kurzfristige Vorhandensein von elektronisch angeregtem HNO gegeben. Es müsste daher möglich sein, das Emissionsspektrum von HNO zu messen:



Das erhaltene Chemilumineszenzspektrum erlaubt keine eindeutige Aussage. Es besitzt allenfalls eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Literaturspektrum (122) von Tanaka, der H-Atome mit NO reagieren liess. Allerdings gelten die Versuchsbedingungen nicht als optimal, da sowohl die Lichtintensität (Xe-Lampe 248 nm) als auch die Konzentration an möglichem HNO bei einem Photolysedruck von 2 Torr DMN wahrscheinlich zu gering waren.

III.1.3. KINETISCHE AUSSAGEN UND ZERSETZUNGSQUANTENAUSBEUTE

Die Versuche wurden bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 363.5 nm und einer Mischung bestehend aus 1.5 Torr DMN und 4.5 Torr ^{15}NO durchgeführt. Beim Auftragen des natürlichen Logarithmus der erhaltenen Flächenverhältnisse $\text{DM}^{15}\text{N}/\text{DMN}$ gegen die Zeit (Abb. 15), ergibt sich eine lineare Beziehung: Es handelt sich um einen exponentiellen Zerfall. Die Abnahme der Konzentration an DMN wurde mit $k = 2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ nach Gleichung {11} ermittelt. Dies entspricht einer Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 9.6 \text{ h}$. Nach der phänomenologischen Auswertung waren nach 5 Stunden Bestrahlungszeit annähernd 25 Prozent an DMN umgesetzt (Abb. 16).

Tabelle 11 zeigt drei Messreihen zur Ermittlung der Zersetzungsquantenausbeute ϕ_z und deren Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten des DMN. Anhand dieser Ergebnisse kann man davon ausgehen, dass für das DMN bei einer Anregungswellenlänge von 363.5 nm die Zersetzungsquantenausbeute ungefähr gleich 1 ist.

$\epsilon = 72.5 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$			$\epsilon = 64.0 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	
ϕ_z	I_{abs} in Phot.sec $^{-1}$	N_{diss} in Phot.sec $^{-1}$	I_{abs} in Phot.sec $^{-1}$	ϕ_z
1.14	6.89×10^{13}	7.87×10^{13}	6.14×10^{13}	1.28
0.96	6.89×10^{13}	6.60×10^{13}	6.14×10^{13}	1.07
0.83	6.89×10^{13}	5.70×10^{13}	6.14×10^{13}	0.93

Tab. 11: Zersetzungsquantenausbeuten von DMN bei 363.5 nm Anregungswellenlänge und 30 minütiger Bestrahlungszeit.

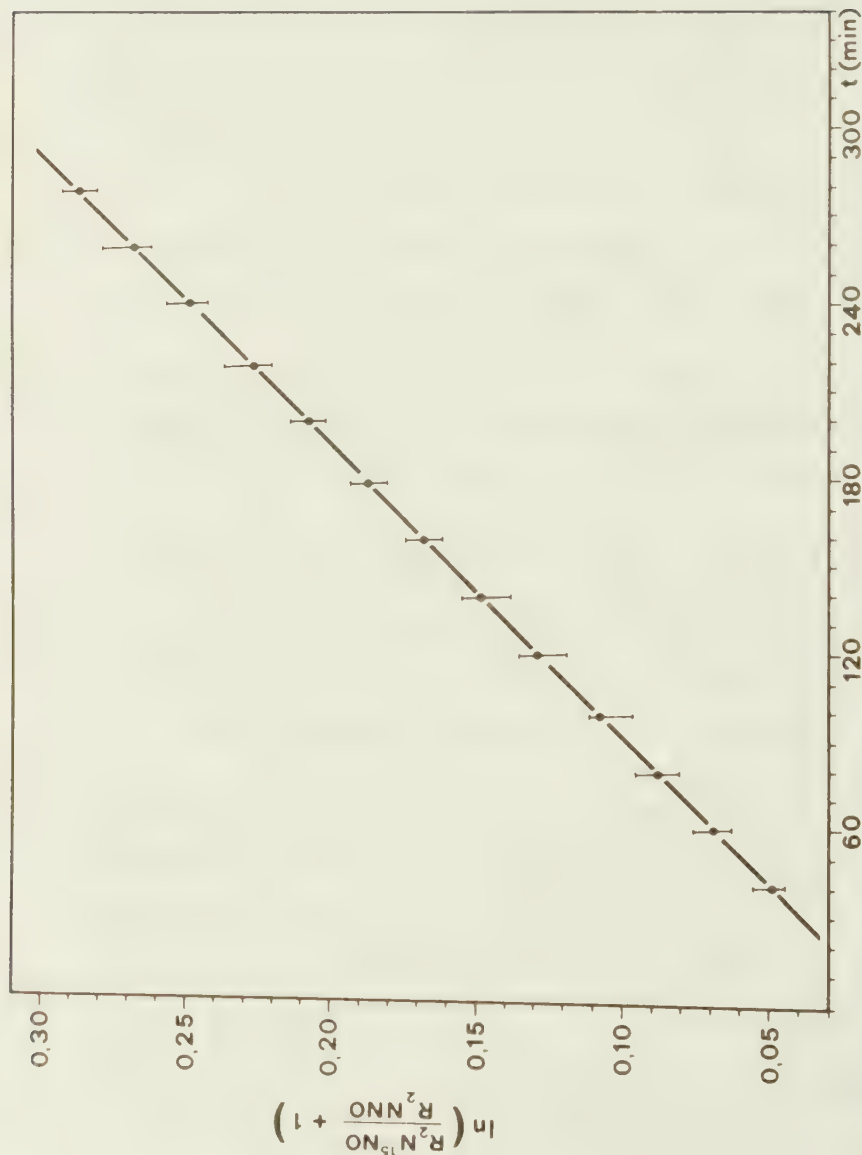


Abb. 15: Kinetisches Verhalten eines Photolysegemisches aus 1.5 Torr NMN und 4.5 Torr ^{15}NO , aufgezeigt durch die massenspektroskopisch erhaltenen Flächenverhältnisse bei gegebener Bestrahlungszeit, Bestrahlungswellenlänge 363.5 nm.

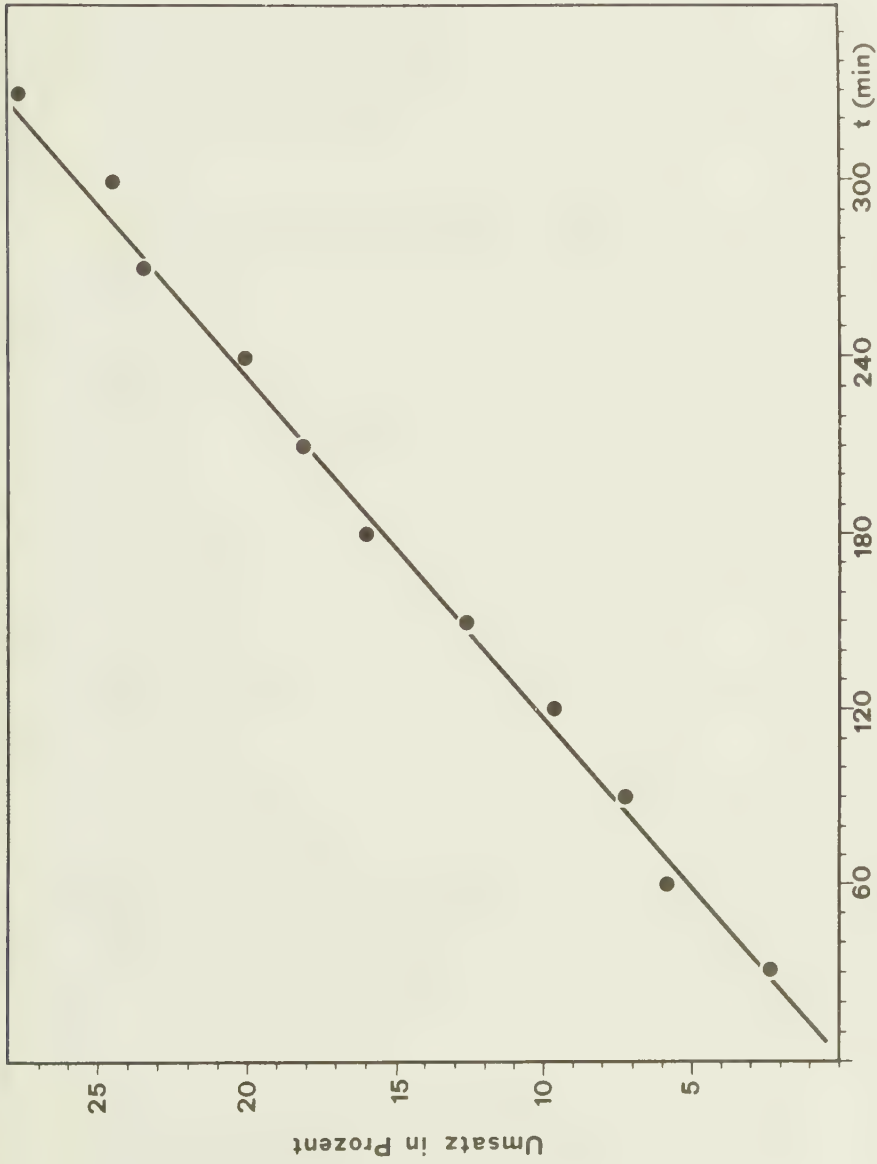


Abb. 16: Photolyseumsatz von 1.5 Torr DMN in Anwesenheit von 4.5 Torr ^{15}NO bei einer Anregungswellenlänge von 363.5 nm.

III.2. PHOTOCHEMISCHE ERGEBNISSE

III.2.1. EINSTRAHLUNG IN DIE $S_1 \leftarrow S_0$ BANDE BEI 363.5 NM

Photolyseversuche ohne Fremdsubstanzen mit einer Anregungswellenlänge von 363.5 nm, die direkt im Hauptmaximum der längerwelligen Absorptionsbande liegt, führten selbst bei grosser Lichtintensität (2×10^{18} Photonen/min) und bei Bestrahlungszeiten von bis zu 20 Stunden zu keinen erkennbaren Photolyseprodukten. Ebenso zeigte die fortlaufende Messung der optischen Dichte eine konstante Konzentration an DMN an. Beide Feststellungen würden im Einklang stehen mit der Aussage (66,67), dass Nitrosamine im neutralen Medium gegenüber längerwelliger UV-Strahlung stabil sind.

Demgegenüber steht das Absorptionsverhalten des DMN im längerwelligen UV-Bereich, welches auf eine photochemische Instabilität hindeutet. Die Möglichkeit einer sofortigen Rekombination der Photolyseprodukte, die mit gegebener analytischer Nachweismethode nicht erfassbar ist, wurde durch Zugabe von Radikalfängern überprüft. Versuche mit Sauerstoff-Molekülen als Radikalfänger erbrachten nur ein einziges Photolyseprodukt, das N-Dimethylnitramin $(CH_3)_2NNO_2$ (7).



Die Abb. 17 und 18 zeigen seine gaschromatographische und

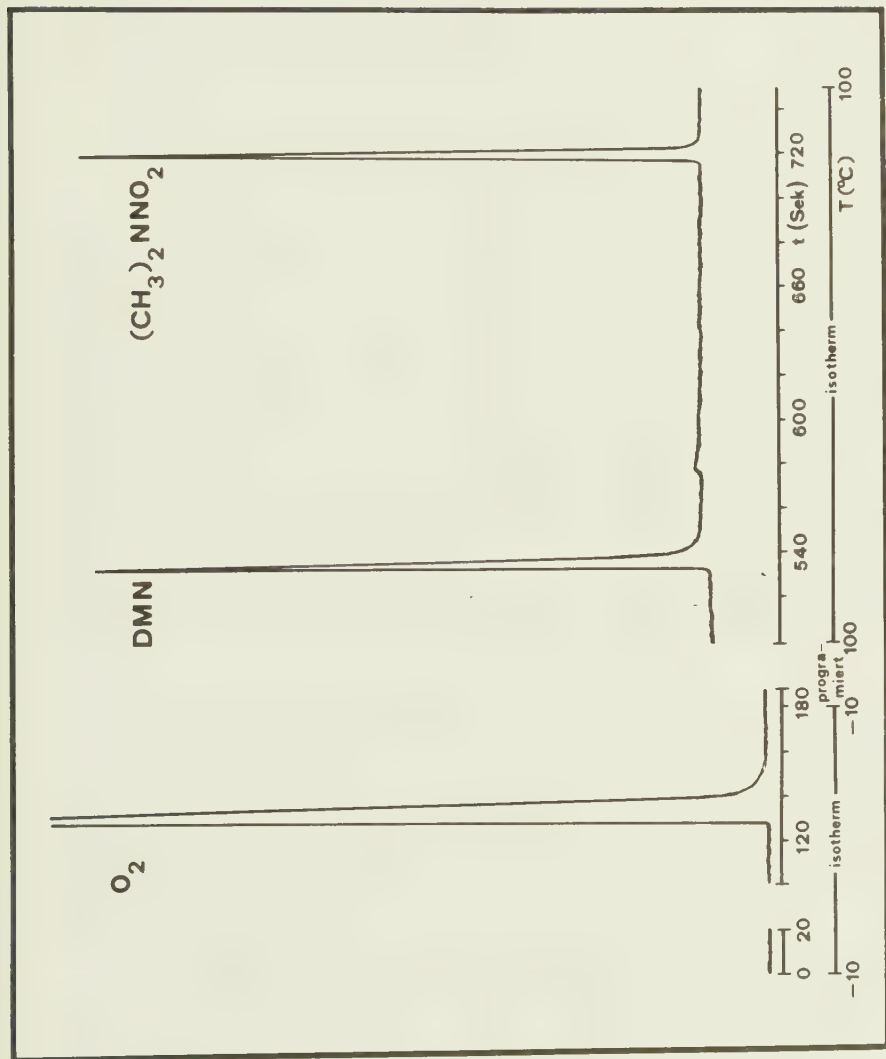


Abb. 17: GC-Trennung des bei 363,5 nm photolysierten Gemisches aus 1 Torr DMN und 152 Torr O_2 , Bestrahlung: 4 h mit 10^{15} Photonen/Minute.

massenspektroskopische Identifizierung.

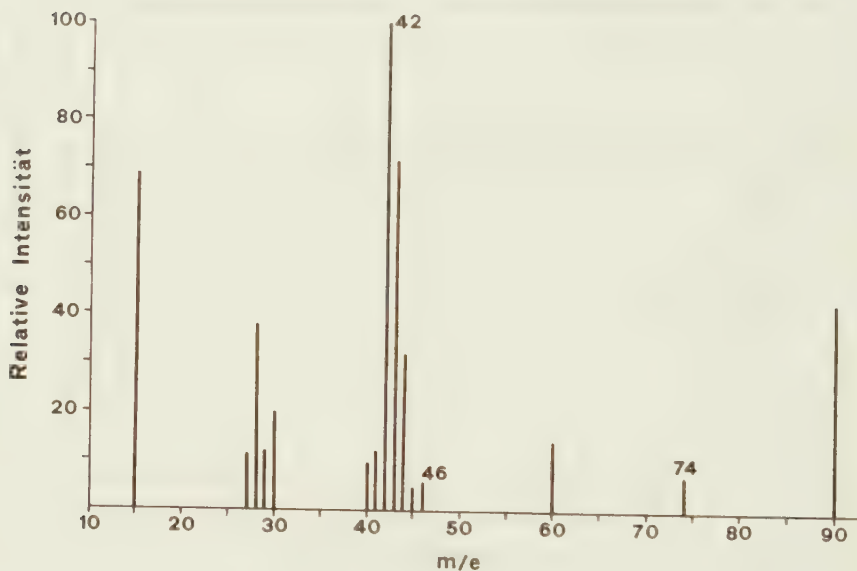
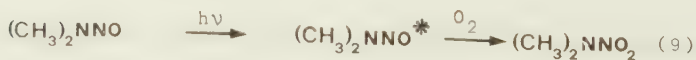


Abb. 18: Massenspektrum von N-Dimethylnitramin bei einer Ionisierungsspannung von 70 eV.

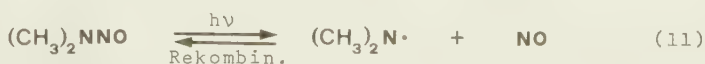
Das Ergebnis lässt aber keine eindeutige Aussage darüber zu, ob die Bildung des Nitramins über den Primärschritt (8) und anschließender Oxidation des NO zu NO₂ erfolgt, oder ob das elektronisch angeregte DMN* einer direkten Oxidation nach Reaktion (9) unterliegt.



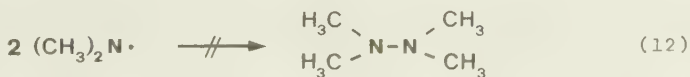
Eine konkretere Aussage erlauben die mit ^{15}NO als Radikalfänger durchgeführten Versuche. In Anwesenheit eines Überschusses von ^{15}NO konnte massenspektroskopisch ^{15}N markiertes DM^{15}N und NO nachgewiesen werden (Abb. 19).



Die Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}^{15}\text{NO}$ ist nur dann möglich, wenn ein wie im Primärschritt (8) gezeigter N-N Bindungsbruch vorliegt. Wie nachfolgend in Abschnitt IV.3.1.1. deutlich wird, gilt (8) auch bei der Bildung des Nitramins als wahrscheinlich. Mit der Anwendung von ^{15}NO und O_2 als Radikalfänger konnte die photochemische Instabilität des gasförmigen DMN im längerwelligen UV-Bereich nachgewiesen werden. Das anfangs erwähnte negative Photolyseergebnis, welches in Abwesenheit eines Radikalfängers erhalten wurde, ist mit der sofortigen Rekombination der Photolyseprodukte erklärbar (11).



Produkte, die einen C-N Bindungsbruch erfordern, wurden nicht gefunden. Ebenso konnte kein Tetramethylhydrazin analysiert werden.



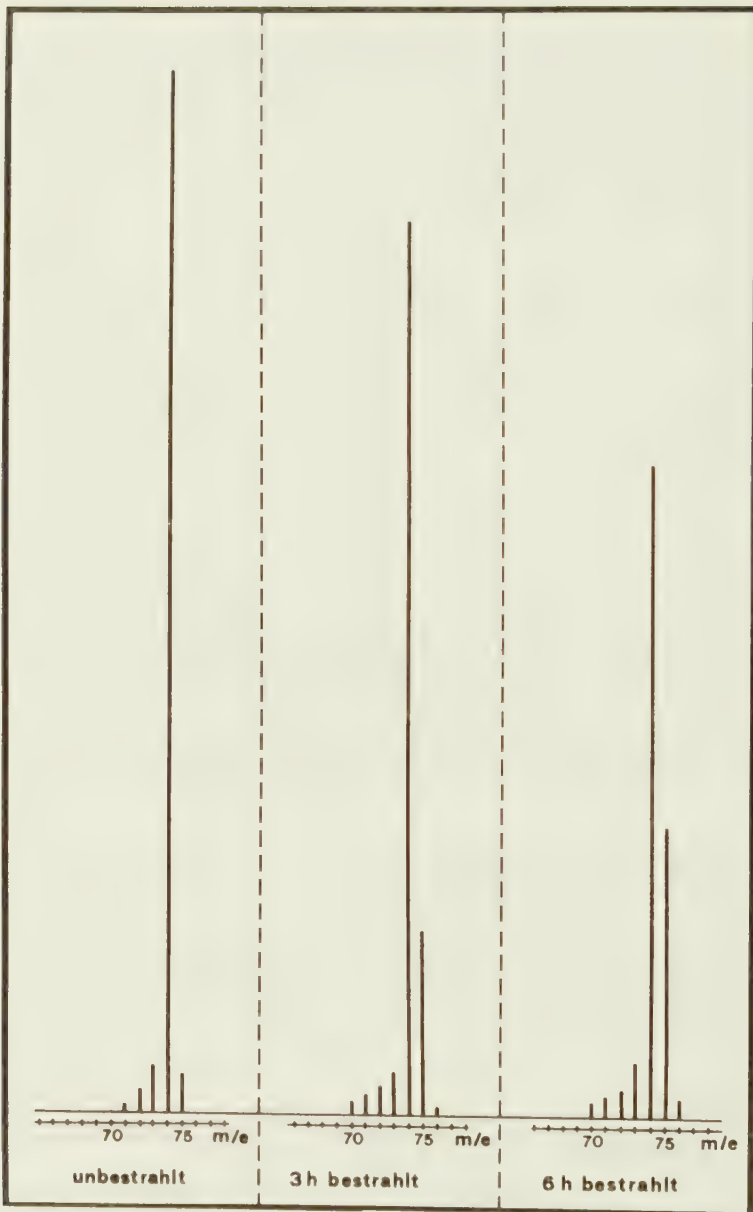


Abb. 19: Massenspektroskopischer Nachweis von DMN (m/e 74) und $DM^{15}N$ (m/e 75) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.

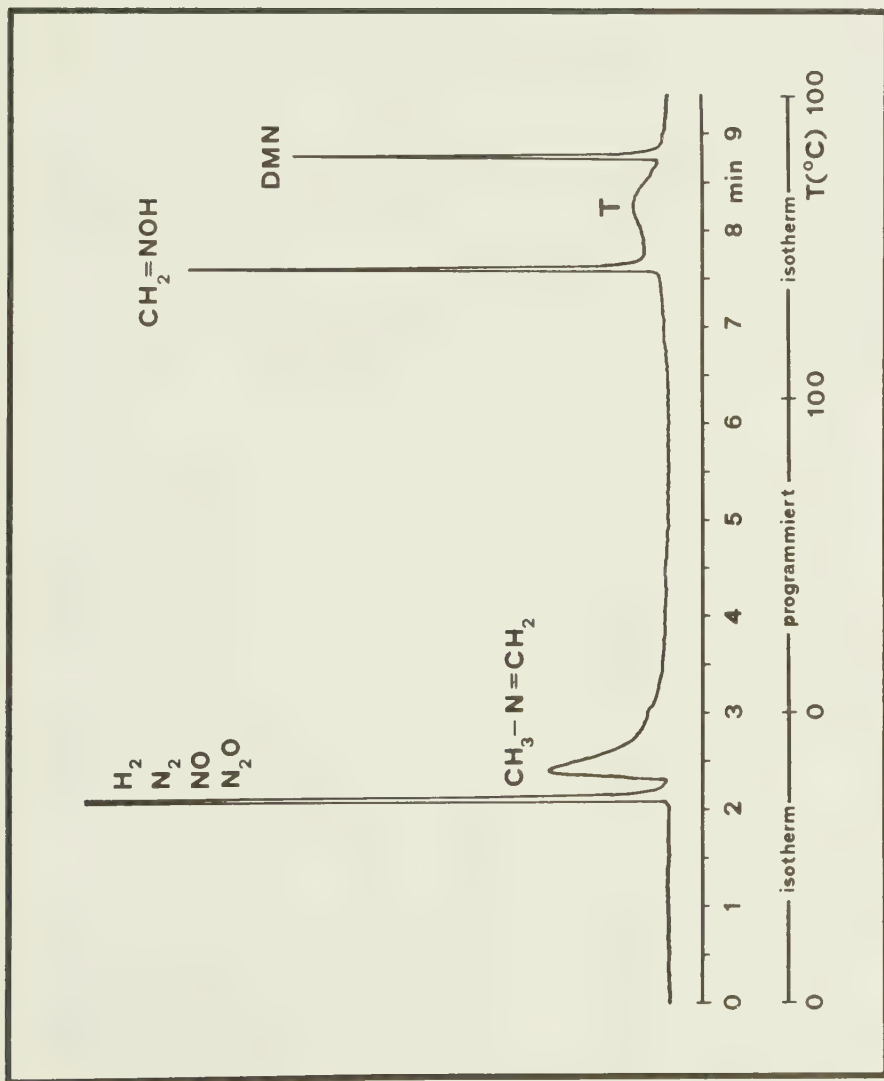


Abb. 20: GC-Trennung des bei 248,1 nm erhaltenen Produktgemisches von photolysiertem DMN

III.2.2. EINSTRALUNG IN DIE $S_2 \leftarrow S_0$ BANDE BEI 248,1 NM

III.2.2.1. Photolyse von DMN ohne Fremdgase

Das in Abbildung 20 gezeigte und mit der TIC-Methode erhaltene Gaschromatogramm des bei 248,1 nm photolysierten DMN weist vier charakteristische Peaks auf. Alle GC-Peaks konnten anhand von Massenspektren und der Retentionszeiten von Vergleichssubstanzen eindeutig identifiziert werden. Die längste Retentionszeit mit $t_r = 530$ Sekunden weist das noch vorhandene, nicht vollständig photolysierte DMN auf.

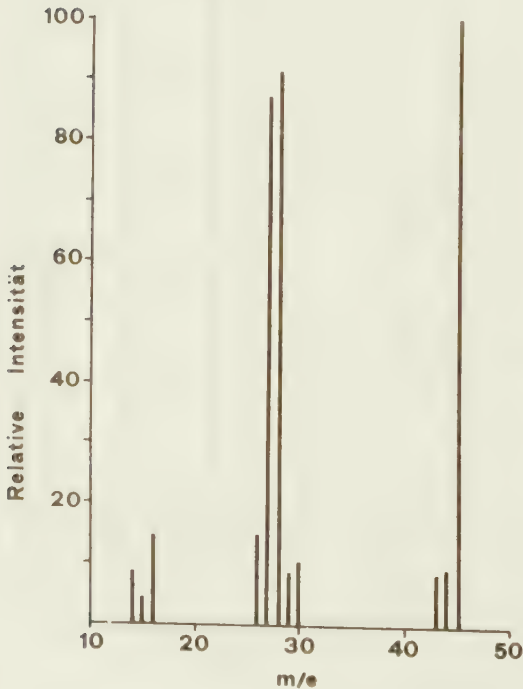
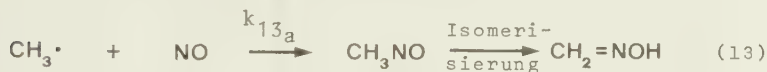


Abb. 21: Massenspektrum
des Formaldoxims
 $\text{CH}_2=\text{NOH}$ bei einer Ioni-
sierungsspannung von 70
eV (GC-Peak mit $t_r =$
470 Sekunden in Abb. 20).

Eine gegenüber dem DMN um 60 Sekunden kürzere Retentionszeit besitzt das Formaldoxim $\text{CH}_2=\text{NOH}$. Die Überprüfung dieses Produktpeaks auf Formamid HCONH_2 und Nitrosomethan CH_3NO , zwei mögliche Photolyseprodukte mit der gleichen Masse 45, verlief negativ. Beide Substanzen unterscheiden sich grundsätzlich sowohl in ihrer Retentionszeit als auch in ihrer MS-Fragmentierung von den erhaltenen Messdaten des Formaldoxims (Abb. 21).

Die Bildung des Formaldoxims nach Reaktion (13)



konnte nachgewiesen werden. Der oben erwähnte negative Befund bezüglich des Nitrosomethans CH_3NO beruht auf der Isomerisation des Nitrosomethans zum Formaldoxim. Voraussetzung für Reaktion (13) ist die photolytische Bildung von NO und CH_3 -Radikalen. Der Nachweis der Isomerisation erfolgte in einem Kontrollexperiment, in dem 2 Torr Methyljodid CH_3J in Anwesenheit von 1 Torr NO bei 248.1 nm photolysiert wurde (14).



Die dabei gebildeten Methylradikale reagieren nach (13) zum Nitrosomethan, welches dann zum Formaldoxim isomerisiert. In Abbildung 22 werden diese Reaktionsschritte anschaulich dargestellt. Hervorzuheben ist der gaschromatographische Nachweis von Nitrosomethan, der in dieser Arbeit erstmals gelang.

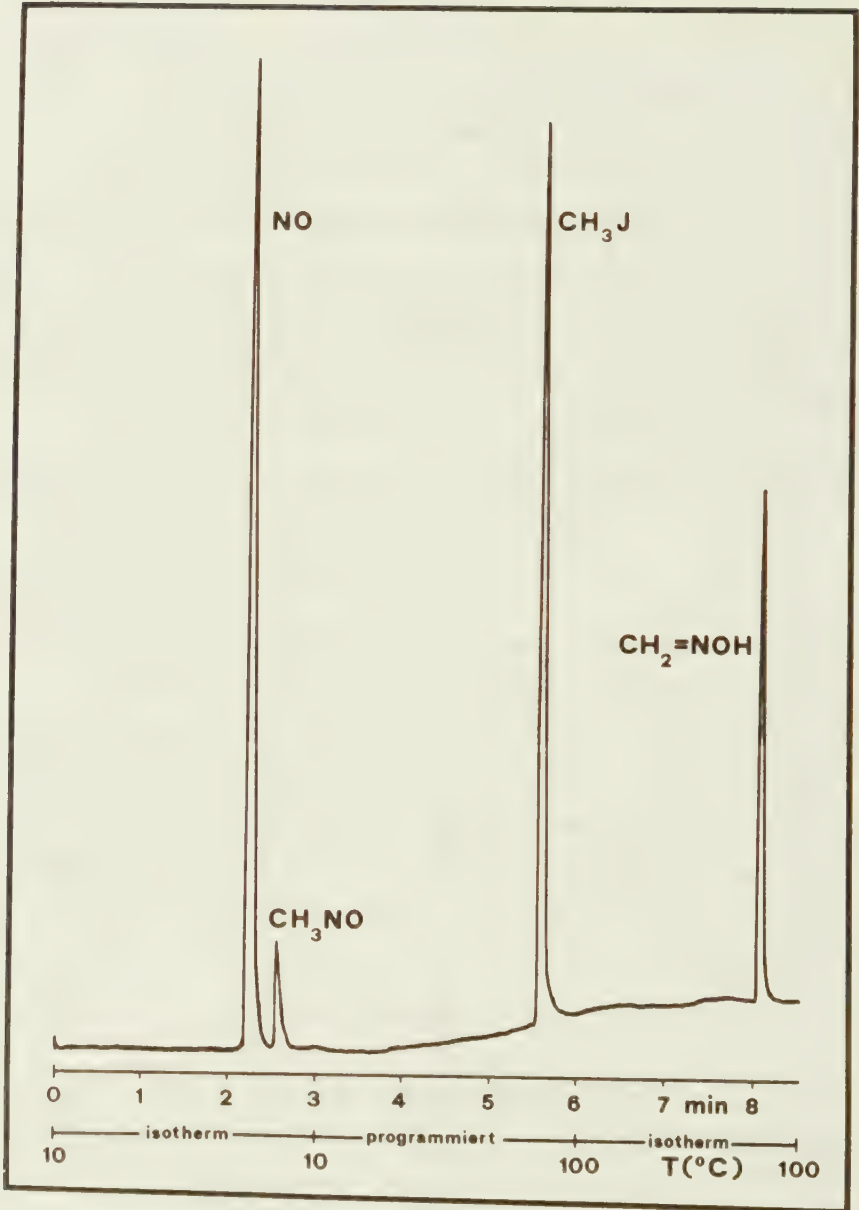


Abb. 22: GC-Nachweis der Bildung von CH_3NO und $\text{CH}_2=\text{NOH}$ aus 2 Torr CH_3J und 3 Torr NO , Anregungswellenlänge: 248.1 nm, Bestrahlungszeit: 2 Stunden, Lichtintensität: 10^{14} Photonen/Sekunde.

Die Durchführung der Photolyseversuche erfolgte in der Regel bei Raumtemperatur. Versuche, bei denen die Photolysezelle mittels Eiswasser (0°C) oder einem Gemisch aus Eis/Kochsalz (-7 bis -10°C) während der Versuchsdauer gekühlt wurde, liessen im Gaschromatogramm einen Produktpeak mit einer Retentionszeit von 145 Sekunden erscheinen (Abb. 20). Der Peak weist das für Amine typische Tailing auf und ist unter diesen Temperaturbedingungen stets reproduzierbar. Mit steigender Temperatur verschwindet er zusehends. Eine Abhängigkeit der Peakgrösse (Produktmenge) von der Bestrahlungszeit war nicht erkennbar. Anhand des Massenspektrums konnte diesem Produktpeak die Masse 43 zugewiesen werden (Abb. 23).

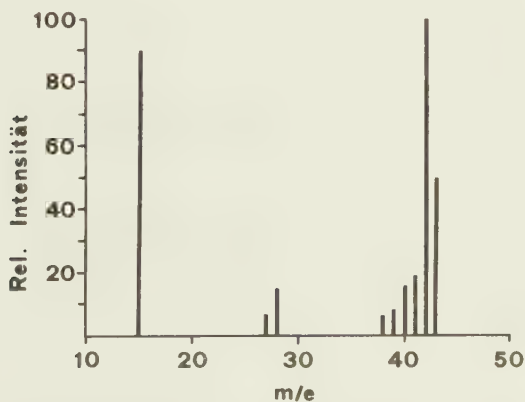


Abb. 23: Massenspektrum des N-Methylen-Methylamins ($m/e = 43$) bei einer Ionisierungsspannung von 70 eV (GC-Peak mit $t_R = 145$ Sekunden in Abb. 20).

Aufgrund der gaschromatographischen Retentionszeit (Abb. 20), der massenspektroskopischen Fragmentierung (Abb. 23), der



Abb. 24: Massenspektroskopischer Nachweis der Bildung von N-Methylen-Methylamin ($m/e = 43$) und dessen Trimeren ($m/e = 128$) aus 1 Torr Formaldehyd und 1 Torr Methylamin in der Gasphase.

Aufnahme eines "fraktionierten Massenspektrums", der Darstellung in der Gasphase (Abb. 24) und der Darstellung des Trimeren gelang es, das N-Methylen-Methylamin als Photolyseprodukt mit der Masse 43 zu identifizieren. Bestätigung findet dieses Ergebnis in der Literatur (123, 124), nach der das N-Methylen-Methylamin in der Nähe seines Siedepunktes (-39°C) sofort zu seinem Trimeren polymerisiert. Dies erklärt den kleinen Produktpeak in Abb. 20, der nur noch einen Teil des während der Photolyse tatsächlich gebildeten N-Methylen-Methylamins wiedergibt.

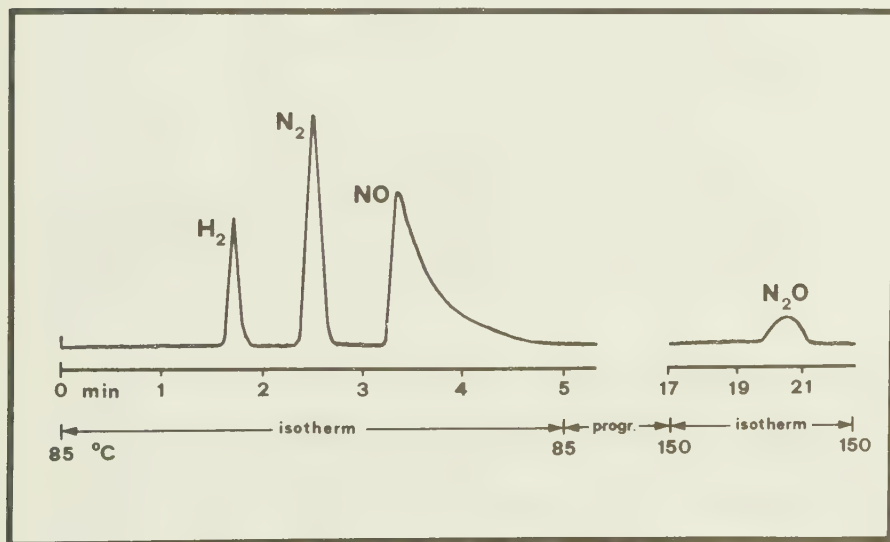


Abb. 25: GC-Trennung der leicht flüchtigen Photolyseprodukte mit einer gepackten Adsorptionssäule (4.5 mm x 2 m, Molekularsieb 5A, 60 bis 80 Mesh).

Aufgrund der Linienbreite und des Massenspektrums des ersten GC-Peaks mit $t_r = 130$ Sekunden bestand der Verdacht, dass

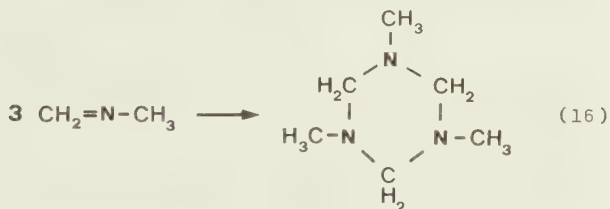
es sich um mehrere, mit der Kapillarsäule auch bei tieferen Temperaturen (-15°C) nicht auftrennbare, leicht flüchtige Photolyseprodukte handelt. Abbildung 25 zeigt, wie es durch das Vorschalten einer gepackten Adsorbtionssäule vor Splitter und Kapillarsäule gelungen ist, das Gasgemisch in seine einzelnen Komponenten H_2 , N_2 , NO und N_2O aufzutrennen. Das Mengenverhältnis der in Abbildung 25 gezeigten Komponenten kann anhand von Vergleichsmessungen (synthetische Gemische) wie folgt veranschlagt werden (Tab. 12):

Photolyseprodukt	Anteil in Vol.-Prozent
NO	67
H_2	13
N_2	13
N_2O	7

Tab. 12: Prozentualer Anteil der einzelnen Komponenten innerhalb des Produktpeaks der leicht flüchtigen Photolyseprodukte (GC-Peak mit $t_r = 130$ Sekunden in Abb. 20).

Das Vorhandensein von Xthan war nicht erkennbar. Mit der Gaschromatographie nur schwer erfassbar waren mögliche nicht gasförmige Polymere. Nach jedem Photolyseversuch konnte an den Wänden der Photolysezelle ein farbloses, in grösserer Menge sich als zähflüssiges Polymerisat erweisender Rückstand beobachtet werden. Die Bildung des Polymeren beruht in erster Linie auf der Trimerisierung des N-Methylen-Methylamins zum Hexahydro-1.3.5.-trimethyl-s-triazin $(\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3)_3$ (104), das in Abbildung 20 durch den kleinen,

breiten mit T gekennzeichneten Peak zwischen dem Formaldoxim und dem DMN sichtbar wird. Der Nachweis dieses Trimeren in der Gasphase gelang mit einem Gemisch aus 1 Torr Formaldehyd und 1 Torr Methylamin (Abb. 24), aus denen nach Reaktion (15) N-Methylen-Methylamin gebildet wird, das dann nach (16) trimerisiert. Der analytische Nachweis wurde mit dem Massenspektrometer geführt.



Die Möglichkeit der Trimerisierung des Formaldoxims muss ebenfalls in Erwägung gezogen werden. $(\text{CH}_2=\text{NOH})_3$ konnte als Produkt jedoch nicht nachgewiesen werden.

Eine quantitative Aussage über das Mengenverhältnis der einzelnen Produkte ist zur Zeit nicht möglich. Zum einen kann die Abnahme des DMN wegen seines Adsorptionsverhaltens nicht genau verfolgt werden, zum anderen entzieht sich das N-Methylen-Methylamin durch Trimerisierung dem quantitativen analytischen Nachweis. Ähnliches gilt für das Formaldoxim, das ebenfalls in seine trimere Form übergehen kann.

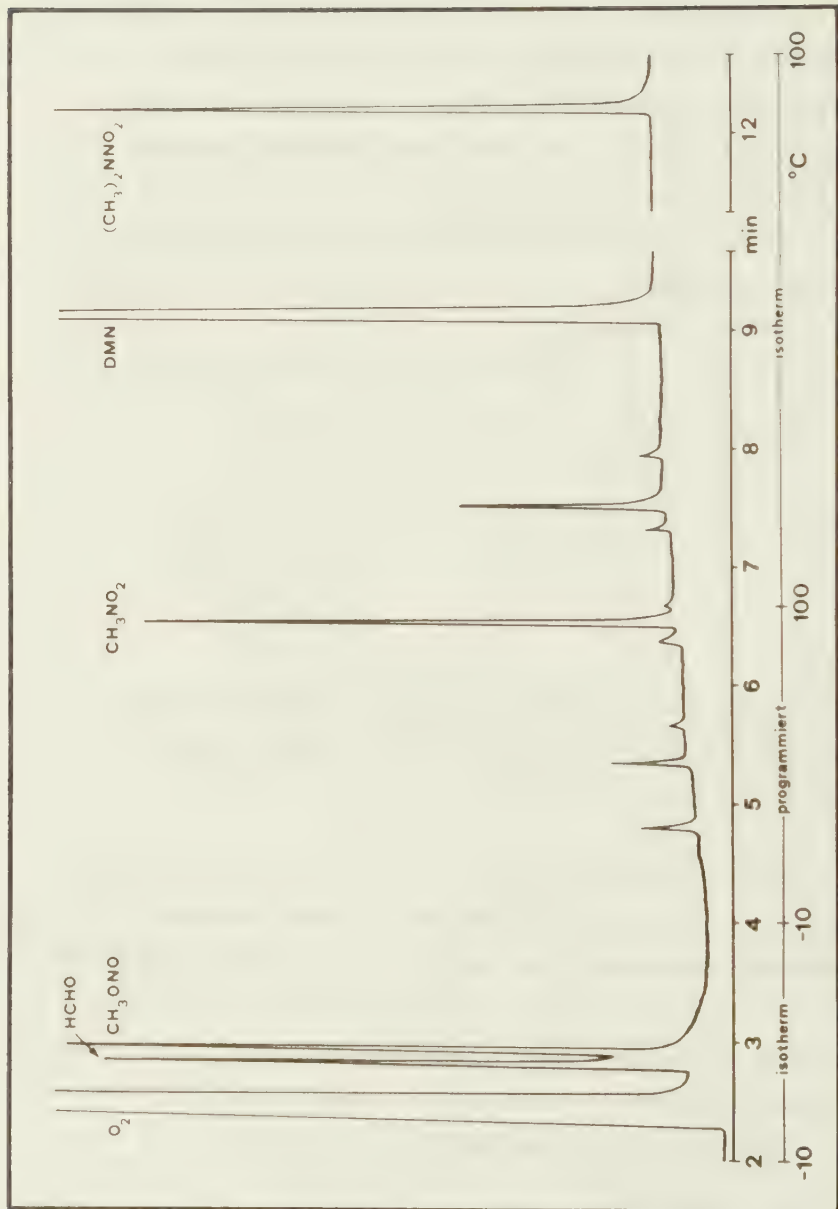


Abb. 26: GC-Trennung des bei 248.1 nm erhaltenen Produktgemisches aus 1 Torr DMN in Anwesenheit von 152 Torr O_2 , Bestrahlungszeit 1 Stunde, Lichtintensität 10^{14} Photonen/Sekunde

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die mit grosser Wahrscheinlichkeit photochemische Instabilität des DMN im kürzerwelligen UV-Bereich einen N-N und C-N Bindungsbruch zur Folge hat, aus denen mindestens sieben Produkte resultieren: H_2 , N_2 , NO , N_2O , $CH_2=N-CH_3$, $CH_2=NOH$ und $(CH_2=N-CH_3)_3$.

III.2.2.2. Photolyse von DMN in Anwesenheit von Sauerstoff

Die Photolyseversuche wurden bei einem Sauerstoffdruck von 152 Torr mit einer Anregungswellenlänge von 248,1 nm und einer Bestrahlungszeit von 1 Stunde durchgeführt. Die Lichtintensität lag bei 10^{14} Photonen / Sekunde. Als Photolyseprodukte konnten mit der TIC-Methode neben dem bereits bei längerwelligen Anregungsenergien auftretenden N-Dimethylnitramin $(CH_3)_2NNO_2$ noch Nitromethan CH_3NO_2 , Methylnitrit CH_3ONO und Formaldehyd $HCHO$ identifiziert werden. Das in Abbildung 26 gezeigte Gaschromatogramm weist neben den erwähnten Produkten noch eine Anzahl kleinerer Produktpeaks auf, die zur Zeit noch nicht identifiziert werden können. Das Ergebnis stimmt mit der in Abschnitt III.2.2.1. getroffenen Feststellung überein, dass bei kürzeren Anregungswellenlängen sowohl N-N als auch C-N Bindungsbruch erfolgen kann.

III.2.2.3. Photolyse von DMN in Anwesenheit von Stickstoff

Bei Photolyseversuchen von 1 Torr DMN in Anwesenheit von 500 Torr N_2 konnten bei einer Anregungswellenlänge von 248.1 nm als Photolyseprodukte nur H_2 , N_2O und N-Methylen-Methylamin $CH_2=N-CH_3$ erhalten werden (Abb. 27). Dieses Versuchsergebnis steht im Einklang mit den ohne Fremdgaszusatz erzielten Ergebnissen (Abschnitt III.2.2.1.).

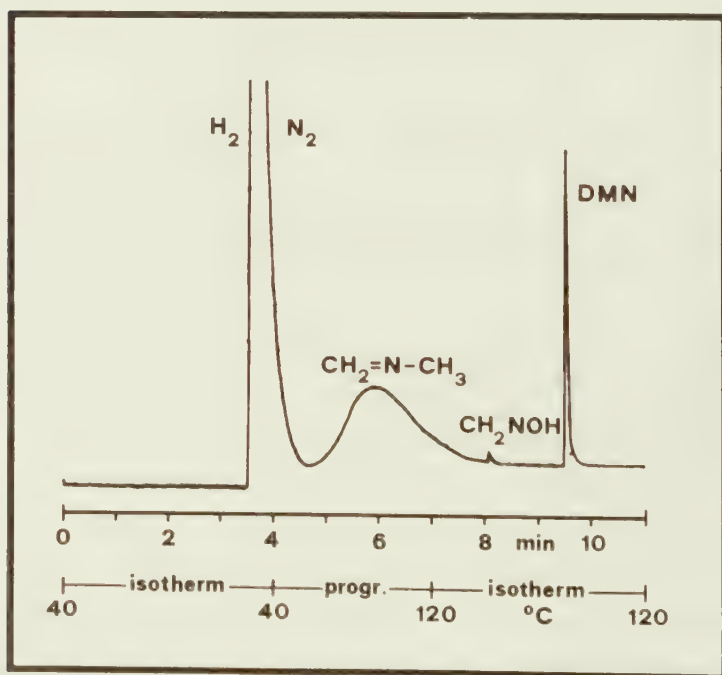
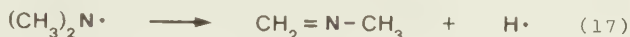


Abb. 27: GC-Trennung des bei 248.1 nm erhaltenen Produktgemisches von 1 Torr DMN in Anwesenheit von 500 Torr N_2 , Bestrahlungszeit 6 Stunden, Lichtintensität 10^{14} Photonen/Sekunde.

Die Isomerisierung des nach Primärschritt (8) gebildeten Dimethylaminradikals zum $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$ gewinnt mit steigendem Stickstoffdruck an Priorität. Da die Bildung von N_2O nur über das Intermediäre HNO erfolgen kann (vgl. Reaktionen (1,2,3)), muss bei der Isomerisierung des Dimethylaminradikals ein H-Atom freigesetzt werden (17).



Dieses reagiert dann mit dem aus dem Primärschritt (8) noch vorhandenen NO zum HNO (1).

Mit der Zugabe von inerten Fremdgasen eröffnet sich gegenüber dem DMN bzw. dessen Photolyseprodukten die Möglichkeit einer Produktsteuerung. Im Vergleich mit den Untersuchungen ohne Fremdgas, aber unterschiedlichen Anregungsenergien, handelt es sich hier um einen dritten, energetisch verschiedenen Kanal. Der Energieinhalt des Dimethylaminradikals nach dem Bindungsbruch ist offensichtlich zu gering, um einen C-N Bindungsbruch bewirken zu können. Andererseits scheint er genügend gross zu sein um eine Isomerisierung zum $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$, unter Freisetzung eines H-Radikals, gegenüber einer Rekombinationsreaktion zu bevorzugen.

III.2.2.4. Photolyse von TMH in Anwesenheit von NO

Die Annahme, dass auch bei grösseren Anregungsenergien der N-N Bindungsbruch und somit die Bildung des Dimethylaminra-

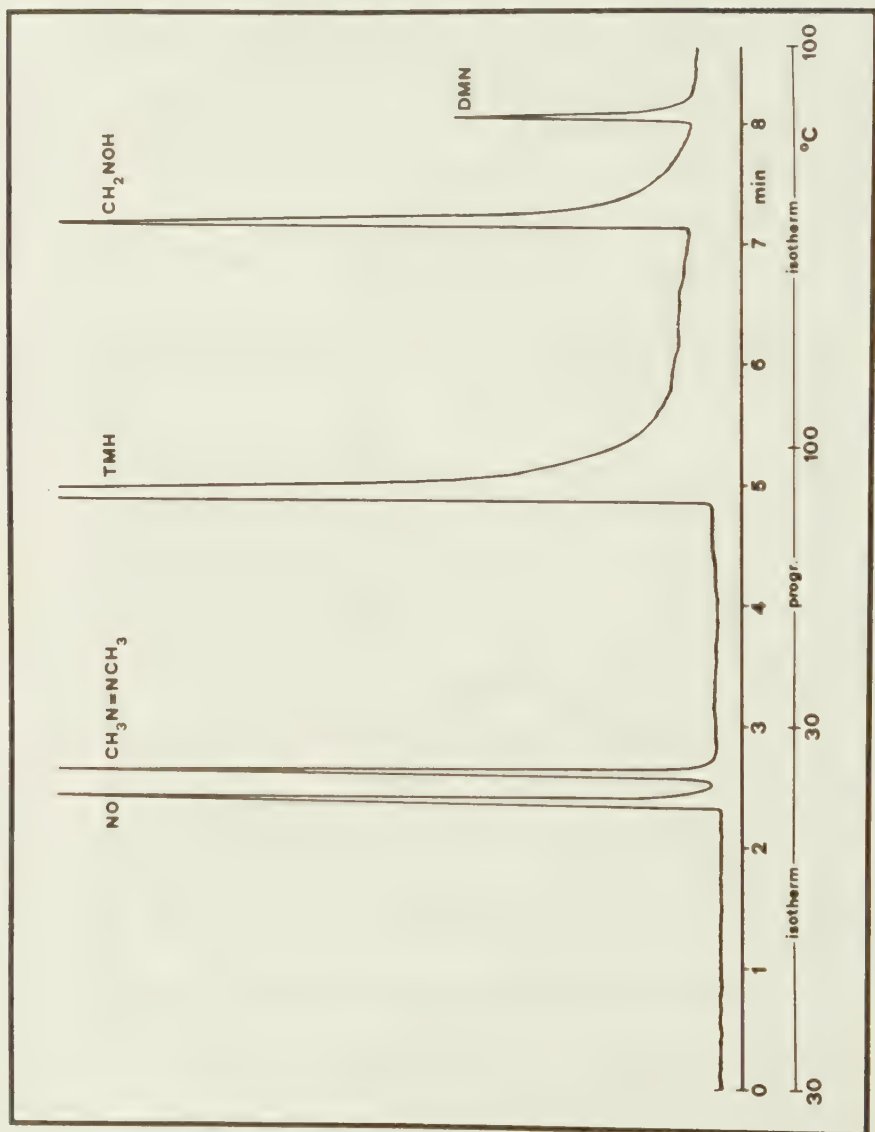


Abb. 28: GC-Trennung des bei 248,1 nm erhaltenen Produktgemisches aus 1 Torr TMH in Anwesenheit von 1 Torr NO. Bestrahlungszeit: 2 Stunden, Lichtintensität: 10^{14} Photonen/Sekunde.

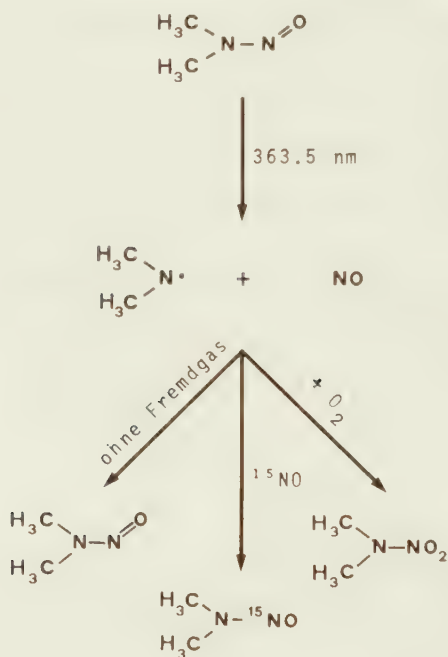
dikals und von NO als Primärschritt (8) vorliegt, führte zu dem Versuch einer Überprüfung des Verhaltens von Dimethylaminradikalen und NO in Abwesenheit von DMN. Zur Erzeugung von Dimethylaminradikalen wurde 1 Torr Tetramethylhydrazin bei 248,1 nm photolysiert, in Anwesenheit von 1 Torr NO. Als Photolyseprodukte konnten identifiziert werden: N_2 , Azomethan $CH_3-N=N-CH_3$, Formaldoxim $CH_2=NOH$ und DMN (Abb. 28). Der Nachweis von DMN als Photolyseprodukt beweist, dass neben dem C-N Bindungsbruch - der zu N_2 , Azomethan und Formaldoxim führt - auch das im Primärschritt gebildete Dimethylaminradikal ohne Abspaltung eines Methylradikals mit NO zum DMN reagieren kann. N-Methylen-Methylamin wird unter diesen Bedingungen nicht gebildet, da die Isomerisierung des Dimethylaminradikals durch die schnelle Reaktion mit dem NO zum DMN verhindert wird.

III.2.3. ZUSAMMENFASSUNG

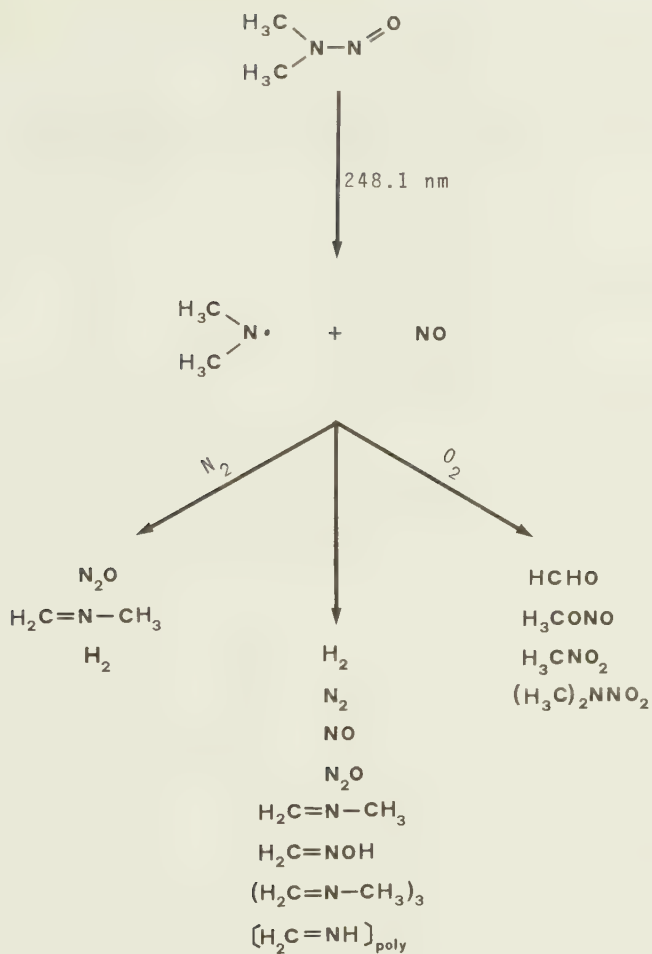
Aufgrund der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse gilt es als sicher, dass das DMN in der Gasphase sowohl im längerwelligen als auch im kürzerwelligen UV-Absorptionsbereich photochemisch instabil ist. Während das Dimethylaminradikal und das NO als Primärprodukte im längerwelligen UV-Bereich auf einen N-N Bindungsbruch hinweisen, liegen bei der kürzerwelligen Anregung offensichtlich N-N und C-N Bindungsbrüche vor, wie dies aus den Photolyseprodukten H_2 , N_2 , N_2O , $CH_2=NOH$,

$\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$ und $(\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3)_3$ ersichtlich wird. Die Anwesenheit von inerten Fremdgasen bei Anregungswellenlängen unterhalb 260 nm eröffnet einen neuen Produktweg.

Photolyseprodukte bei Einstrahlung in die $S_1 \leftarrow S_0$ Bande:



Photolyseprodukte bei Einstrahlung in die $S_2 \leftarrow S_0$ Bande:



IV. DISKUSSION

IV.1. PHOTOPHYSIKALISCHE PROZESSE

Das in Abbildung 14 gezeigte Absorptionsspektrum steht mit den in Abschnitt I.2.1. gemachten Ausführungen zu den Absorptionsmessungen in Lösung im Einklang. Bei Bestrahlung mit längerwelligem und kürzerwelligem Anregungslicht geht das Molekül in den elektronisch angeregten $S_1(n\pi^*)$ bzw. $S_2(\pi\pi^*)$ Zustand über. Die Desaktivierung der angeregten Elektronenzustände scheint nahezu vollständig über den photochemischen Desaktivierungskanal abzulaufen (Abb. 28). Neben dem Nachweis von Photoprodukten ist die bei 363.5 nm Anregungswellenlänge erhaltene Zersetzungsquantenausbeute ϕ_z von ungefähr 1 ein klarer Beweis für die Dominanz der Photoreaktion. Das in Abschnitt III.1.2. erwähnte negative Ergebnis bei der Überprüfung auf Desaktivierung durch Emission wäre deshalb nur die erwartete Konsequenz aufgrund der grossen Zersetzungsquantenausbeute.

Für den photochemischen Kanal und gegen strahlungslose Desaktivierung sprechen die Ergebnisse von ergänzenden Untersuchungen mit Stickstoff als Fremdgas. Bei der Zugabe von Stickstoff in einem Druckbereich zwischen 50 und 500 Torr

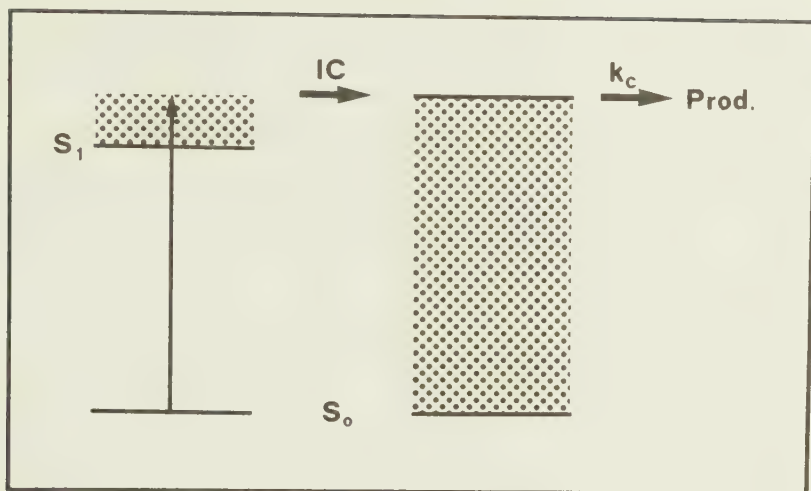


Abb. 28: Schematische Darstellung der Desaktivierung des $S_1(n\pi^*)$ Zustands.

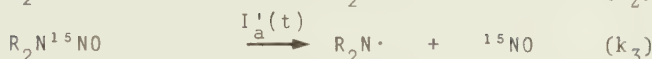
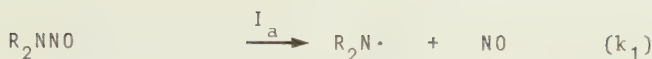
konnte kein Einfluss auf die Bildung des Photolyseproduktes festgestellt werden. Dies kann man damit erklären, dass die Stickstoff-Moleküle in diesem Energiebereich keinen elektronischen Quencher zur Desaktivierung des im $S_1(n\pi^*)$

Zustand befindlichen DMN Moleküls darstellen. Ausgeschlossen werden kann auch der Übergang vom S_1 Zustand mittels Internal Conversion (IC) in höhere Vibrationszustände des S_0 Zustands, verbunden mit einer anschliessenden Desaktivierung durch sukzessive Übertragung der vibratorischen Energie auf die Stickstoff-Moleküle. Die photochemische Geschwindigkeitskonstante k_c scheint dominant zu sein. Ob letztendlich nur photochemische Desaktivierung vorliegt oder aber ein kleiner Teil durch Emission bzw. strahlungslos desaktiviert wird ($\phi_z = 0.95 - 1$), ist für das Ergebnis der vorliegenden Arbeit nicht von Bedeutung.

Tabelle 11 macht deutlich, dass eine verhältnismässig starke Abhängigkeit der Zersetzungsquantenausbeute vom Wert des Extinktionskoeffizienten gegeben ist, dessen Ermittlung wiederum durch das Absorptionsverhalten des DMN an den Zellwänden beeinflusst wird. Zum anderen war bei der Emissionsmessung sowohl der DMN-Druck (3 Torr) als auch die Lichtintensität (Xe-Lampe) wahrscheinlich zu gering, um auch bei sehr kleiner Quantenausbeute ein Signal beobachten zu können. Als sicher gilt jedoch, dass die Zersetzungsquantenausbeute bei ungefähr 1 liegt und die photophysikalischen Daten für eine photochemische Instabilität des DMN bei Einstrahlung in die längerwellige Absorptionsbande (UV-Anteil im Sonnenlicht) sprechen.

IV.2. KINETIK DES PHOTOCHEMISCHEN ZERFALLS BEI EINSTRAHLUNG IN DIE $S_1 \leftarrow S_0$ BANDE

Für den Primärschritt (8) wurde durch das Auftragen des natürlichen Logarithmus der massenspektroskopisch erhaltenen Flächenverhältnisse $DM^{15}N/DMN$ gegen die Bestrahlungszeit, das die Konzentration an neu gebildetem $DM^{15}N$ bzw. an noch vorhandenem DMN wiedergibt, ein Wert von $k = 2.0 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach folgendem kinetischen Schema und Annahmen hergeleitet:



Da $[NO] \ll [{}^{15}NO]$ ist, gilt $[{}^{15}NO] \approx \text{konstant}$.

Vernachlässigt werden dabei die Reaktionen



da $k_4[NO] \ll k_2[{}^{15}NO]$ ($[{}^{15}NO]$ ist viel grösser als $[NO]$ und $k_4 \approx k_2$) ist. Die Annahme $k_5[R_2NNO] \ll k_2[{}^{15}NO]$ kann gemacht werden, weil $[R_2NNO] < [{}^{15}NO]$ ist und nach der Literaturauswertung und eigenen Erfahrungen $k_2 \gg k_5$ ist.

Zeitgesetze aus $(k_1 - k_3)$:

$$\frac{d[R_2NNO]}{dt} = -I_a[R_2NNO] \quad \{7\}$$

$$[R_2NNO] = [R_2NNO]_0 \times e^{-I_a t} \quad \{8\}$$

anfänglich gilt: $I_a \neq I_a(t)$

Nachdem $[R_2N\cdot]$ als Zwischenprodukt keine merkliche Konzentration annehmen wird (Stationarität), kann die Bilanz wie folgt formuliert werden:

$$[R_2N^{15}NO] = [R_2NNO]_0 - [R_2NNO]_0 \times e^{-I_a t} \quad \{9\}$$

die solange Gültigkeit besitzt wie $[R_2NNO] \gg [R_2N^{15}NO]$.

$$\frac{[R_2N^{15}NO]}{[R_2NNO]} = \frac{[R_2NNO]_0 \{1 - e^{-I_a t}\}}{[R_2NNO]_0 e^{-I_a t}} = e^{I_a t} - 1 \quad \{10\}$$

oder

$$\ln \frac{R_2N^{15}NO}{R_2NNO} + 1 = I_a t \quad \{11\}$$

Die aus der Geschwindigkeitskonstanten berechnete Halbwertszeit

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \{12\}$$

von $\tau_{1/2}^{\dagger} = 9.6$ Stunden[†] steht im Einklang mit der phänomenologischen Auswertung (Abb. 16), bei der nach 5 Stunden Bestrahlungszeit rund 25 Prozent an DMN umgesetzt sind. Dies ist ebenso ein Beweis für die Richtigkeit des oben geführten kinetischen Ansatzes wie die Tatsache, dass bei Anwendung von Gleichung {11} auf die Versuchsergebnisse, die Messpunkte auf einer durch den Ursprung führenden Geraden liegen.

$\tau_{1/2}^{\dagger}$: Diese Halbwertszeit ist nur für die hier angewandten Versuchsbedingungen gültig.

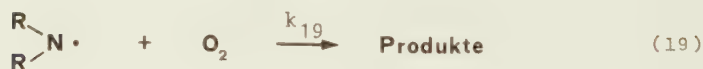
IV.3. PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN

IV.3.1. REAKTIONEN BEI EINSTRAHLUNG IN DIE $S_1 \leftarrow S_0$ BANDE

Aus den photophysikalischen Ergebnissen und den bekannten Daten aus der Molekülgeometrie lässt sich eine Instabilität des DMN unter dem Einfluss von Sonnenlicht ableiten. Das Molekül absorbiert im längerwelligen UV-Bereich, besitzt bei einer Zersetzungsquantenausbeute ϕ_z von ungefähr 1 mit der Photochemie einen dominierenden Desaktivierungskanal und weist mit der N-N Bindung, bezogen auf den längerwelligen UV-Bereich, eine relativ schwache Bindung ($D_{N-N} : \sim 40 \text{ kcal Mol}^{-1}$, siehe Tabelle 6) zwischen den beiden funktionellen Gruppen auf. Mit einer Anregungswellenlänge von $363,5 \text{ nm} \approx 78,7 \text{ kcal Mol}^{-1}$ müsste die Erzeugung von Photolyseprodukten möglich sein, deren Herkunft weniger auf einem C-N Bindungsbruch ($D_{C-N} : > 80 \text{ kcal Mol}^{-1}$ (64)) beruhen dürfte, als vielmehr auf einem N-N Bindungsbruch.

Ogleich inzwischen erkannt wurde, dass tertiäre und sekundäre Amine eine wichtige atmosphärische Komponente darstellen, gibt es noch wenig Informationen über mögliche Reaktionswege, bei denen die Aminmoleküle einer Photooxidation in der Atmosphäre unterliegen (82). In der tieferen Troposphäre werden Dialkylaminradikale durch

Angriffe von Hydroxylradikalen und der damit verbundenen H-Abstraktion an der N-H Bindung des Amins erzeugt. Photolyse liegt in diesem Bereich nicht vor, da Amine erst unterhalb 250 nm absorbieren. Über den Verbleib der in der sauerstoffhaltigen tieferen Troposphäre erzeugten Dialkylaminradikale liegen keine Angaben vor, aber sie könnten mit NO, NO₂ und O₂ reagieren:



Die Geschwindigkeitskonstanten k_{18} , k_{18a} und k_{19} mit Dialkylaminradikalen sind nicht bekannt. Nur für das einfachste Aminradikal NH₂ liegen mit $k_{18} \sim 2 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (125, 126) und $k_{19} < 3 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (127) Daten vor. Lesclaux (127) zeigte bei seinen Reaktionen von NH₂-Radikalen mit O₂, dass es bei einem Sauerstoffdruck von 500 Torr und einer Radikalkonzentration von $> 10^{-5}$ Torr zu keiner direkten, wie von Jayanty und Mitarbeitern (128) postulierten Reaktion kommt:





Wahrscheinlicher ist der von Gesser (129) formulierte und von Levine und Calvert (130) mit einer Computersimulation gestützte direkte Oxidationsmechanismus:



Die Existenz von Dialkylperoxiden $\text{R}_2\text{N}(\text{O})\text{O}$ und Dialkylnitroxiden $\text{R}_2\text{N}(\text{O})$ in der Gasphase konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden. Von Aminen ist bekannt, dass sie in mit Sauerstoff gesättigten Lösungsmitteln instabil sind (131). So reagieren sekundäre Amine bei Bestrahlung in einer Tetrachlorkohlenstofflösung mit Sauerstoff zum Dialkylnitroxid. Die Stabilität des Dialkylnitroxids wächst mit der Grösse des Alkylsubstituenten.

Experimentelle Daten (82,85) bestärken die Vermutung, dass ähnlich wie im Fall des NH_2 -Radikals, Reaktion (19) für das $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Radikal, wenn überhaupt, dann langsam abläuft. Die Reaktion der Dialkylaminradikale mit NO und NO_2 wird daher auch bei Anwesenheit von Sauerstoffmolekülen zur Bildung von Nitrosaminen und Nitraminen führen, wie dies von Pitts und Mitarbeitern und Calvert und Mitarbeitern bei der Bestrahlung von NO_x -Dialkylamin-Luft-Gemischen beobachtet wurde (82,85,132).

Der chemische Nachweis der Photolyse gelang unter Anwendung

der beiden Radikalfänger O_2 und ^{15}NO , die zur Bildung von $(CH_3)_2NNO_2$ (7) und $(CH_3)_2N^{15}NO$ (10) führten. Beide Produkte können allerdings nur dann entstehen, wenn als Primärschritt ein N-N Bindungsbruch unter Freisetzung des Dimethylaminradikals und von NO erfolgt (8).

IV.3.1.1. Molekularer Sauerstoff als Radikalfänger

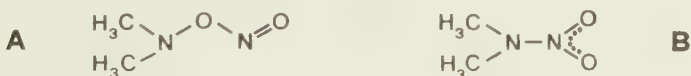
Beim Versuch mit Sauerstoff-Molekülen als Radikalfänger konnte gaschromatographisch nur ein einziges Photolyseprodukt nachgewiesen werden (Abb. 17), dessen Bildung von der Bestrahlungszeit und vom Sauerstoffdruck abhängig war. Wichtig

m/e	Photolyseprodukt I (%)	$(CH_3)_2NNO_2$ (133) I (%)	$(CH_3)_2NNO$ (131) I (%)
15	68		65
27	11		10
28	38		50
29	12		
30	20		30
40	9	9	
41	11	11	8
42	100	100	98
43	71	65	50
44	31	21	18
45	4	3	6
46	6	6	
60	14	15	
74	7	5	100
90	43	39	

Tab. 13: Massenspektrum von $(CH_3)_2NNO$ und DMN.

ist der Befund, dass bei einem Sauerstoffdruck < 5 Torr keine Produktbildung mehr feststellbar war. Das Massenspektrum des Photolyseprodukts ist in Abbildung 17 und in Tabelle 13 wiedergegeben.

Die Fragmente m/e 15, 42, 43 und 44 des gefundenen Photolyseprodukts sind nahezu identisch mit den Fragmenten des DMN (133), was auf ein Dimethylaminbruchstück schliessen lässt. Die Fragmente m/e 30, 60 und 74 sowie der Molekülpeak mit m/e 90 geben Hinweise auf mögliche $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{HNO}$ -Bruchstücke. Die Nitrogruppe könnte nach zwei Möglichkeiten an das Dimethylaminradikal gebunden sein:

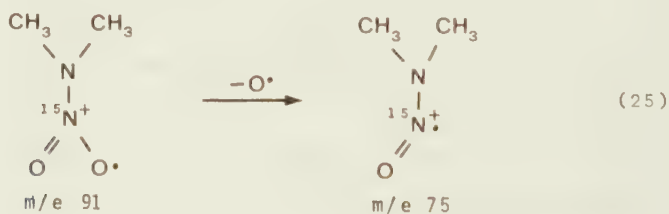


Vergleicht man das Massenspektrum mit den massenspektroskopischen Daten primärer Nitrame (132), so beinhalten die Nitraminspektren alle ein intensives m/e 46 Signal. Auch Nitratverbindungen ($\text{CH}_3\text{N}-\text{ONO}_2$) weisen einen starken m/e 46 Anteil auf, der auf die Bildung des NO_2^+ -Ions zurückgeführt werden kann. Diese Daten würden für die Struktur A und gegen die Struktur B sprechen, da das Massenspektrum nur einen minimalen m/e 46 Peak aufweist.

Bulusu und Mitarbeiter (135) konnten jedoch zeigen, dass aus dem Dimethylnitramin (CH_3)₂ NNO_2 durch Eliminierung eines NO_2 -Radikals ein [M-46] Peak mit m/e 44 gebildet wird,

womit der m/e 46 Anteil nur sehr gering sein kann. Das oben gezeigte Spektrum stimmt mit dem von Bulusu veröffentlichten Dimethylnitraminspektrum überein. Die erhaltene Fragmentierung spricht somit sehr eindeutig für Struktur B.

Einen weiteren Beweis für Struktur B lieferten Bestrahlungsversuche von DM^{15}N in Anwesenheit eines Überschusses an Sauerstoffmolekülen. Das Fehlen eines Isotopenshifts bei m/e 60 und beim stärksten Peak mit m/e 42 im Massenspektrum des als Produkt erhaltenen ^{15}N markierten Dimethylnitramins zeigt, dass diese Ionen kein Stickstoffatom enthalten, welches von der Nitrosogruppe abstammt. Hingegen konnte ein $[\text{M}-16]$ - Peak mit m/e 75 ermittelt werden, der dem ionisierten markierten Dimethylnitrosamin entspricht.



Eine N-O-N=O Bindungsstruktur wie sie bei Struktur A erforderlich ist, kann damit ausgeschlossen werden. Somit gilt es als gesichert, dass es sich bei dem Photolyseprodukt um das N-Dimethylnitramin handelt.

Die Identifizierung des Dimethylnitramins erlaubt Aussagen über mögliche mechanistische Schritte. Das experimentelle Ergebnis scheint die oben anhand der Reaktionen des NH_2 -Radikals mit O_2 geäusserte Vermutung zu bestärken, dass Dialkylradikale mit NO und NO_2 bei Anwesenheit von Sauerstoff-Molekülen bevorzugt zum Nitramin reagieren.

Wie bereits auf Seite 123 erläutert wurde, braucht der zu (20) analogen Reaktion (26) keine allzu grosse Bedeutung zugemessen werden.



Mit den daraus resultierenden Folgereaktionen (27,28,29) könnte allerdings die Bildung des Dimethylnitramins erklärt werden.

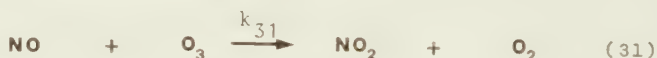


Hinweise über das kurzzeitige Vorhandensein von Dimethylaminperoxidradikalen bzw. Dimethylaminnitroxidradikalen liegen keine vor. Unter Berücksichtigung der vermutlich sehr langsamen Reaktion (26) und dem mehrstufigen Reaktionsablauf (27,28,29) erscheint die Bildung des Dimethylnitramins aus dem im Primärschritt (8) gebildeten Dimethylaminradikal

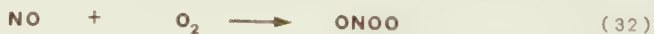
mit dem direkt zum NO_2 oxidierten NO (30) als wahrscheinlicher.



Die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (30) wird mit $k_{30} = 4.3 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ Molekül}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ angegeben (136). Reaktion (30) verläuft in der Troposphäre durch die grosse Verdünnung des NO sehr langsam und besitzt Konkurrenz in der wesentlich schnelleren Ozon-Reaktion (31),



deren Geschwindigkeitskonstante mit $k_{31} = 4.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ bestimmt wurde (137). Heicklen und Cohen (138) begründen die atmosphärische Bildung des NO_2 nach Reaktion (30) mit der Bildung einer ONOO -Zwischenstufe:



Selbst wenn ein Teil des gebildeten NO_2 , das im sichtbaren und langwelligen UV-Bereich absorbiert, bei Wellenlängen $< 395 \text{ nm}$ nach Reaktion (34) wieder zersetzt werden kann,



dürfte die Anzahl der NO_2 -Moleküle ausreichen, um nach Reaktion (35) zur Bildung des Dimethylnitramins zu führen.



Das in Reaktion (33) gebildete Ozon sowie das in (34) freigesetzte Sauerstoffatom stehen dann für zusätzliche Reaktionen zur Verfügung.

Eine mögliche Stossreaktion (9) und damit direkten Oxidation des DMN zum Nitramin ohne Bindungsbruch kann nicht ganz ausgeschlossen werden. Allerdings könnte dies nur bei grösseren Sauerstoffdrücken der Fall sein, denn das bei Drücken von < 5 Torr O_2 erhaltene Ergebnis (keine Photoproduktbildung) deutet auf eine Rekombinationsreaktion (11) hin. Unter diesen Bedingungen scheint die Geschwindigkeitskonstante der Rekombinationsreaktion gross genug zu sein, um die langsame Oxidationsreaktion des freien NO zum NO_2 oder die direkte Oxidation des elektronisch angeregten DMN zum Nitramin vollständig zu unterdrücken.

Die oben erläuterten Möglichkeiten und die Ergebnisse mit ^{15}NO als Radikalfänger deuten im Falle von Sauerstoffdrücken > 5 Torr eher auf die Oxidation des im Primärschritt (8) gebildeten NO zum NO_2 hin (30), das mit dem Dimethylaminradikal zur Bildung des Nitramins führt (35). Dieser Schritt gilt auch als Beweis für die Bildung des Dimethylnitramins bei Nitrosierungsversuchen in der Atemluft, wie sie von Hanst und Mitarbeitern durchgeführt wurden (81), die von der Bildung einer unbekannten "neuen Verbindung" berichteten (siehe Abschnitt 1.5.).

Lit.	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante
(124)	$(CH_3)_2N-NO \longrightarrow (CH_3)_2N\cdot + NO$	
(125)	$2 NO + O_2 \longrightarrow 2 NO_2$	$k = 4,3 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ Molekül}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(126)	$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$	$k = 4,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(127)	$NO + NO_2 \longrightarrow NO + O$	
(128)	$NO + O + O_2 \longrightarrow NO_2 + O$	$k = 7,5 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ Molekül}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(129)	$O + O_3 \longrightarrow 2 O_2$	$k = 7,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(130)	$O + NO_2 \longrightarrow NO + O_2$	$k = 5,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(131)	$(CH_3)_2N\cdot + NO_2 \longrightarrow (CH_3)_2N-NO_2$	

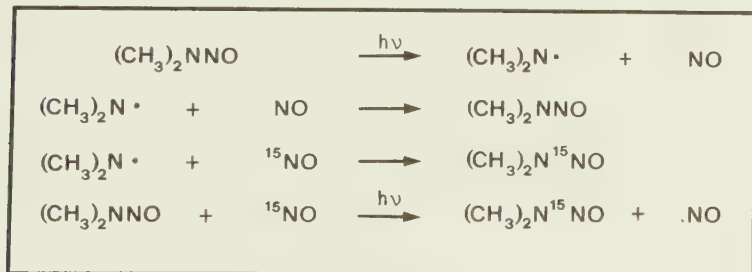
Reaktionsschema 1: Reaktionen bei der Photolyse von DMN mit molekularem Sauerstoff als Radikalfänger.

IV.3.1.2. ^{15}NO als Radikalfänger

Im Falle von ^{15}NO reagiert der im Überschuss vorhandene Radikalfänger (Mischungsverhältnis: $\text{DMN} : ^{15}\text{NO} = 1 \text{ Torr} : 4.5 \text{ Torr}$) mit dem im Primärschritt (8) gebildeten Dimethylaminradikal zu DM^{15}N (36).



Reaktion (36) wird durch die in Abbildung 19 gezeigten Massenspektren sehr eindeutig bewiesen, die in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit die Zunahme der Masse 75 (DM^{15}N) bei gleichzeitiger Abnahme von Masse 74 (DMN) demonstrieren. Mit dem gleichzeitigen massenspektroskopischen Nachweis von gebildetem NO kann Reaktion (10) experimentell mit den beiden Teilschritten (8) und (36) erklärt werden.



Reaktionsschema 2: Reaktionsmechanismus bei der Photolyse von DMN mit ^{15}NO als Radikalfänger.

IV.3.1.3. Bildung von Tetramethylhydrazin als Konkurrenzreaktion

Bei der Erstellung eines Reaktionsmechanismus über die Photolyse von DMN erscheint die Bildung von Tetramethylhydrazin (TMH) aus zwei Dimethylaminradikalen als Photolyseprodukt möglich, wie dieses bei der Thermolyse von Tetramethyltetrazen (140) nach Reaktion (37) der Fall ist.



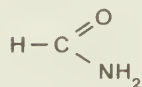
TMH absorbiert unterhalb 250 nm und kann deshalb im Bereich von 363.5 nm Anregungswellenlänge als stabil angesehen werden. Würde als Sekundärschritt die Bildung von TMH erfolgen, so müsste dieses mittels der GC-Analyse eindeutig nachweisbar sein. Da aber in allen Versuchen kein TMH analysiert werden konnte, scheint Reaktion (37) keine Bedeutung bei der Photolyse von DMN im längerwelligen Absorptionsbereich zu besitzen. Eine mögliche Reaktion (37) müsste zudem in Konkurrenz zur Rekombinationsreaktion (11) treten. Radikalreaktionen mit NO laufen aber in der Regel äusserst schnell ab (143).

IV.3.2. REAKTIONEN BEI EINSTRALUNG IN DIE $S_2 \leftarrow S_0$ BANDE

Nachdem die photochemische Instabilität des gasförmigen DMN im Sonnenlicht als gesichert gilt, wurde sein photochemisches Verhalten bei Einstrahlung in die kürzerwellige Absorptionsbande untersucht. Für das Verhalten und das eventuelle Vorkommen von DMN in den tieferen troposphärischen Schichten besitzen diese Untersuchungen allerdings keine Bedeutung, da in der unteren Troposphäre keine derart energiereiche UV-Strahlung vorhanden ist. Bei einer Anregungswellenlänge von $248.1 \text{ nm} \approx 115 \text{ kcal}$ waren photochemische Zersetzungsprodukte zu erwarten, die sowohl einen N-N Bindungsbruch als auch einen C-N Bindungsbruch erfordern würden.

IV.3.2.1. Identifizierung des Formaldoxims als Photolyseprodukt

Das in Abbildung 20 dargestellte Gaschromatogramm zeigt nach einer Retentionszeit von 470 Sekunden einen Produktpeak, dem mit der massenspektroskopischen Analyse die Masse 45 zugewiesen werden kann. Die Überprüfung auf Formamid



als mögliches Photolyseprodukt verlief negativ, da sowohl die Retentionszeit wie auch die MS-Fragmentierung sich grundsätzlich von den Daten des erhaltenen Photolyseproduktes unterscheiden.

Das Vorhandensein von Nitrosomethan, als weiteres mögliches Photolyseprodukt mit der Masse 45, konnte ebenfalls nicht bestätigt werden. Collin (141) fand beim massenspektrometrischen Nachweis von CH_3NO einen Peak mit m/e 90 (Tab. 14).

m/e	Photolyseprodukt I (%)	CH_3NO Lit. (141) I (%)
14	9	
15	4	34
16	15	
26	15	
27	87	12
28	91	21
29	9	5
30	11	100
42		5
43	9	10
44	10	8
45	100	70
60		5
90		11

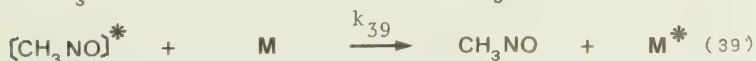
Tab. 14: Massenspektrum des Photolyseproduktes $\text{CH}_2=\text{NOH}$ im Vergleich zum Literaturspektrum von CH_3NO (141).

Zusammen mit einem weiteren Fragment mit m/e 60 konnte er daraus schliessen, dass Nitrosomethan in Form seines Dimeren vorliegt. Die Analyse des photochemisch erzeugten Zersetzungsproduktes konnte die dimere Form des Nitrosomethans jedoch nicht nachweisen. Selbst bei MS-Aufnahmen mit geringerer Ionisierungsspannung (30 eV) waren keinerlei Massen über m/e 45 erkennbar. Während Collin (141) das Fragment mit m/e 30 als Hauptpeak ermittelte, war im vorliegenden Fall das m/e 30 Bruchstück sehr viel schwächer in der Intensität als die

Bruchstücke mit m/e 27, m/e 28 und m/e 45. Der Hauptpeak im Massenspektrum des Photolyseproduktes ist der Masse 45 zuzuordnen (siehe Tab. 14). Vergleiche mit synthetisch hergestelltem Formaldoxim $\text{CH}_2=\text{NOH}$ (vgl. Seite 44) identifizierten endgültig den Produktpeak als Formaldoxim.

Das Entstehen von Formaldoxim wurde schon beim Studium des Mechanismus über die Bildung bzw. den Zerfall von Nitrosomethan bei der Photolyse von Azomethan-NO Mischungen festgestellt (142). Als Mechanismus wurde in der Literatur Reaktion (13) postuliert, die von der Bildung des CH_3NO aus einem Methylradikal und NO ausgeht, mit anschliessender Isomerisierung. Dieser mögliche Reaktionsschritt wurde mit dem in Abschnitt III.2.2.1. beschriebenen Kontrollexperiment (CH_3J photolysiert in Anwesenheit von NO) nachgewiesen.

Bei der Photolyse von DMN konnte CH_3NO , für dessen Bildung eine Geschwindigkeitskonstante $k_{13a} = 2.49 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (143) angegeben wird, nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise verläuft dort - bedingt durch katalytische Effekte der anderen zahlreichen Photolyseprodukte - die Isomerisation zum Formaldoxim wesentlich schneller, wodurch das CH_3NO gaschromatographisch nicht mehr fassbar ist. Christie (144) formulierte die Bildung des Nitrosomethans wie folgt:

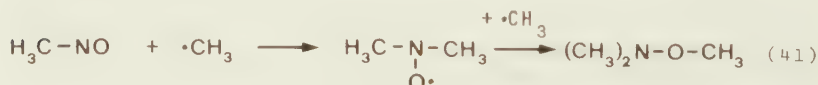


M kann ein anderes Molekül oder die Wand sein.

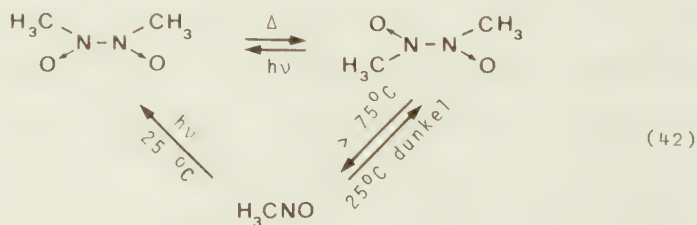


Für die Bildung des Äthans (40) wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{40} = 5.64 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (145) ermittelt, was für die Anwesenheit geringer Mengen Äthan sprechen würde.

Für den Ablauf der Isomerisierungsreaktion scheint der jeweils vorhandene NO-Druck von Bedeutung zu sein. Ist der NO-Partialdruck klein im Vergleich zu den vorhandenen Methylradikalen, so können durch das NO nur wenige Methylradikale abgefangen werden und zwei weitere Methylradikale können mit Nitrosomethan reagieren (146,147,148). Reaktion (41) konnte allerdings nicht beobachtet werden, was für eine gegenüber dem NO geringere Konzentration an Methylradikalen spricht.



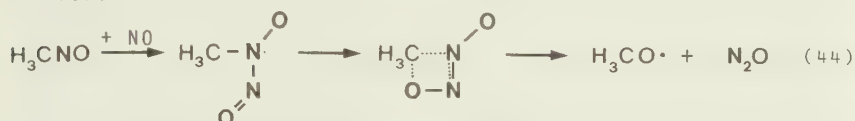
Nitrosomethan kann bei kleinen NO-Drücken und beim Fehlen von Methylradikalen bei Temperaturen unter 75°C dimerisieren (138,149), was nicht beobachtet werden konnte (42).



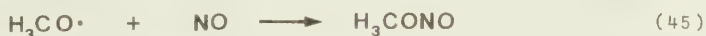
Bei einem grossen NO-Druck, der das Abfangen sämtlicher vorhandener Methylradikale gewährleistet, kann das Verschwinden des monomeren CH_3NO beobachtet werden (149). Dieser Effekt wird einer Isomerisation zum Formaldoxim (43) zugeschrieben (150). Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen.



Heicklen und Cohen (138) bezweifeln das Vorkommen von Formaldoxim bei Raumtemperatur und schlagen folgenden Mechanismus vor:

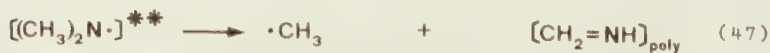


Diese mögliche Reaktion (44) könnte zwar die Bildung des N_2O ohne gleichzeitige Entstehung von Wasser erklären, jedoch müsste dann das Methoxyradikal bei der vorhandenen grossen NO-Konzentration sofort weiterreagieren (151) (45).



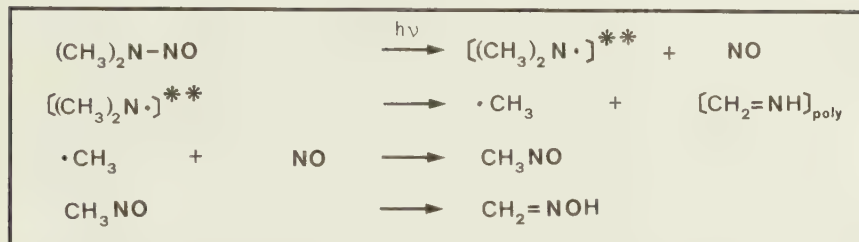
Methylnitrit war jedoch nicht unter den analysierten Photolyseprodukten, was gegen den Vorschlag von Heicklen und Cohen spricht.

Die Bildung des Formaldoxims bei der Photolyse des DMN im kürzerwelligen Absorptionsbereich durch die Reaktion von Methylradikalen mit NO konnte bewiesen werden. Die Konzentration an NO scheint gross genug zu sein, um sämtliche Methylradikale abfangen zu können. Die Reaktion zum CH_3NO gilt als eine der schnellsten Radikalreaktionen (143) und schliesst andere, konkurrierende Reaktionen des CH_3 -Radikals aus. Die gegenüber den Methylradikalen grössere Konzentration an NO deutet auf die Bildung des bereits aus dem Primärschritt (8) bekannten Dimethylaminradikals hin, welches allerdings sehr stark vibratorisch angeregt zu sein scheint (46). In einem Sekundärschritt (47) kann dann ein C-N Bindungsbruch unter Bildung von Methylradikalen erfolgen. Zu beachten ist jedoch, dass aufgrund der erhaltenen Produktverteilung und aufgrund der grösseren NO Konzentration nach Einstrahlung in den $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$ Übergang nur ein Teil der Dimethylaminradikale über diesen Reaktionsweg weiterreagieren.



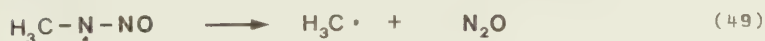
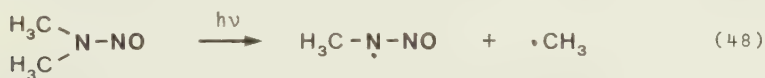
Reaktion (47) ist zur Zeit noch nicht analytisch bewiesen. Bei der Photolyse von Tetramethylharnstoff in der Gasphase, die ebenfalls zur Bildung des Dimethylaminradikals führt, konnten IR-spektrometrisch $\text{CH}_2=\text{NH}$ Gruppen identifiziert werden (152), die auf ein wie in Reaktion (47) angedeutetes Polymeres zurückgeführt werden. Das gebildete Methylradikal

führt dann über die aufgezeigten Reaktionswege zum Formaldoxim.



Reaktionsschema 3: Reaktionsmechanismus zur Bildung des Formaldoxims bei der Photolyse von DMN.

Zur Bildung des Formaldoxims nach Reaktionsschema 3 kann ein C-N Bindungsbruch als Primärschritt (48) in Konkurrenz stehen.



Aufgrund des eindeutigen Nachweises von NO, Formaldoxim, N-Methylen-Methylamin und der im Gegensatz zur N-N Bindung wesentlich grösseren C-N Bindungsenergie (siehe Seite 26) muss Reaktion (8) gegenüber Reaktion (48) eine grössere Bedeutung als Primärschritt zugeschrieben werden. Würde Reaktion (48) eine vorrangige Rolle spielen, so wäre die Bildung des NO eingeschränkt und die CH_3 -Radikalbildung erhöht. Dies müsste sich dann in der Bildung von Äthan bemerkbar machen, welches jedoch selbst in Spuren nicht nachgewiesen werden konnte. Mit Reaktion (49) steht neben der Bildung des N_2O aus NO und H-Radikalen (Seite 91) ein weiterer Reaktionsweg zur Verfügung.

IV.3.2.2. Identifizierung des N-Methylen-Methylamins

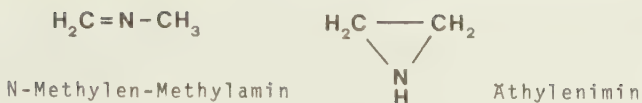
Ein für Amine typisches Tailing kann man in Abbildung 22 bei dem kleinsten Produktpeak mit der Retentionszeit $t_R = 145$ Sekunden und der Masse 43 beobachten. Die Zahl der für diese Masse in Frage kommenden Substanzen ist begrenzt durch:

- die Masse 43, es gibt hier nicht allzu viele Substanzen;
- die Art der Fragmentierung;
- das Tailing, das auf ein Amin oder Aminabkömmling hinweist.

Als mögliche Photolyseprodukte bieten sich das N-Methylen-Methylamin und dessen Isomeres, das Äthylenimin (Tab. 15) an. Für die erforderlichen Vergleichsversuche wurden beide Substanzen selbst synthetisiert.

m/e	Photolyseprodukt I (%)	Äthylenimin (151) I (%)	$(CH_2=N-CH_3)_3$ (152) I (%)
14		14	
15	90	36	
27	7	10	
28	15	79	
40	16	15	
41	20	24	24
42	100	100	70
43	50	55	90
44			100
59			37
73			22
86			21
128			21

Tab. 15: Massenspektroskopische Daten von $CH_2=N-CH_3$, Äthylenimin und $(CH_2=N-CH_3)_3$.



Die Unterscheidung dieser möglichen Photolyseprodukte erfolgte:

a) mittels Aufnahme eines "fraktionierten Massenspektrums".

Die Photolyseprodukte der mit 248 nm bestrahlten Proben wurden mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und dann durch stufenweises Erwärmen direkt in die Ionenquelle eingeführt. Durch fortlaufende Aufzeichnung des Massenspektrums erfolgte somit eine fraktionierte Identifizierung der Photolyseprodukte. Es zeigte sich, dass das N-Methylen-Methylamin in einem Temperaturbereich von etwa -90°C , das Äthylenimin in einem Temperaturbereich von etwa -40°C nachweisbar ist. Das Trimere als Festsubstanz ist überhaupt nicht erfassbar bei sehr geringen Mengen. Die Ergebnisse dieser Methode sprechen für das N-Methylen-Methylamin.

b) Durch die Darstellung von N-Methylen-Methylamin in der Gasphase (siehe Abb. 24).



Gasförmiges Formaldehyd und Methylamin wurden in der Hochvakuumanlage gemischt und das entstandene Gasgemisch fortlaufend in die Ionenquelle zum massenspektroskopischen Nachweis der Reaktionsprodukte eingeführt. Das in Abbildung 24 gezeigte Massenspektrum zeigt nach 2 Minuten nur das Vorhandensein von Formaldehyd (m/e 28, m/e 29

und m/e 30). Danach wurde CH_3NH_2 beigemischt und bereits nach 60 Sekunden Reaktionszeit kann das Einwachsen eines Peaks mit m/e 42 beobachtet werden, der nach weiteren 60 Sekunden zum Hauptpeak wird. Das Spektrum ist nun identisch mit dem in Abbildung 23 gezeigten Spektrum von N-Methylen-Methylamin. Zugleich kann die Zunahme des Peaks mit m/e 18 verfolgt werden (H_2O) und die Abnahme des Formaldehyds an den Massen 28, 29 und 30. Mit zunehmender Reaktionszeit erfolgt Trimerisierung des N-Methylen-Methylamins, was nach 16 Minuten an den Masseneinheiten mit m/e 86 und m/e 128 erkenntlich wird, die eindeutig dem 1,3,5-trimethyl-s-triazin zugeordnet werden können.

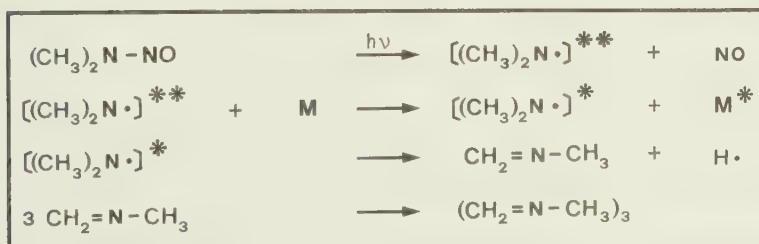
- c) Durch Vergleich der Retentionszeiten. Die Retentionszeit von N-Methylen-Methylamin liegt bei 140 bis 145 Sekunden, die des Äthylenimins bei etwa 240 Sekunden.

Zusammenfassend kann die Aussage gemacht werden, dass das N-Methylen-Methylamin als ein Photolyseprodukt identifiziert werden konnte. In Abhängigkeit von der Photolysetemperatur geht es in die trimere Form über. Die Bildung des N-Methylen-Methylamins erfolgt nach Reaktion (17) durch Isomerisierung des Dimethylaminradikals. Da die Menge an gebildetem $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$ aufgrund des Polymerisationsprozesses quantitativ nicht erfassbar ist, andererseits nach jedem Versuch ein Polymerisat an den Wänden der Photolysezelle vorhanden war, scheint (17) bei Einstrahlung in die $\text{S}_2 \leftarrow \text{S}_0$ Bande grössere Bedeutung zu besitzen. Dies ist wiederum

nur dann möglich, wenn das im Primärschritt (8) entstandene Dimethylaminradikal nur zum Teil dem in Abschnitt IV.3.2.1. erläuterten C-N Bindungsbruch unterliegt. Ob nun neben einem N-N Bindungsbruch im DMN-Molekül noch ein C-N Bindungsbruch erfolgt, scheint eine Frage des Energieinhalts des Dimethylaminradikals zu sein. Gezeigt werden konnte dies in Photolyseversuchen mit 500 Torr N_2 als inertem Fremdgas, wo fast nur noch N-Methylen-Methylamin und nur wenig Formaldoxim gebildet wurden (Abb. 27). Das im Primärschritt (8) stark vibratorisch angeregte Dimethylaminradikal $[(CH_3)_2N\cdot]^{**}$ gibt einen Teil seiner Schwingungsenergie an den Stickstoff ab (51),



besitzt aber danach immer noch genügend Energie $[(CH_3)_2N\cdot]^*$, um den Isomerisierungsprozess (52) zu ermöglichen.



Reaktionsschema 4: Reaktionsmechanismus zur Bildung des N-Methylen-Methylamins bei der Photolyse von DMN.

IV.3.2.3. Bildung von H_2 , N_2 , NO und N_2O

Bei Einstrahlung in die S_2+S_0 Bande des DMN konnten als Photolyseprodukte auch leicht flüchtige Gase wie H_2 , N_2 , NO und N_2O ermittelt werden (Abb. 25). Verhältnismässig einfach erklärt sich die relativ grosse Menge an NO (Tab. 12). Bereits im Primärschritt (8) wird NO freigesetzt, das dann vermutlich nicht mehr die notwendige Anzahl an Radikalpartnern findet, um vollständig wegreakieren zu können. Ein Teil des NO findet in den aus Reaktion (47) stammenden Methylradikalen einen Partner und führt zur Bildung des $CH_2=NOH$. Ein wahrscheinlich kleinerer, zweiter Teil reagiert mit den aus der Isomerisierungsreaktion (17) stammenden H-Radikalen zu HNO. Nicht auszuschliessen ist als weitere Folgereaktion, bedingt durch die grosse DMN-Konzentration, eine direkte H-Abstraktion vom DMN-Molekül (53).



Reaktion (53) erscheint insofern vernünftig, da nicht nur die grosse Konzentration an NO, sondern auch die starke Polymerbildung von $(CH_2=N-CH_3)_3$ mit einem zweiten, zusätzlichen Reaktionsweg leichter verständlich wird. Zugleich stellt Reaktion (53) einen Weg zur Bildung des H_2 dar. Molekularer Wasserstoff wurde auch bei den Versuchen mit 500 Torr N_2 als Fremdgaszusatz gefunden (Abb. 27).

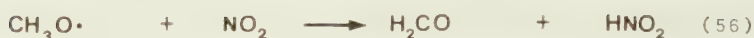
Die Bildung des N_2O kann sowohl auf der Reaktion von H-Radi-

kalen mit NO beruhen (Abschn. III.1.2.), wie auch auf einem in den Reaktionen (48) und (49) gezeigten C-N Bindungsbruch als möglichem Primärschritt.

Noch nicht erklärt werden kann das Vorkommen des gefundenen N_2 . Da Azoverbindungen erfahrungsgemäss bei der Photolyse N_2 freisetzen, liegt die Vermutung nahe, dass kurzfristig eine Azoverbindung als Zwischenprodukt gebildet wird. Es sind jedoch keinerlei analytische Hinweise über die Art einer möglichen Azoverbindung vorhanden.

IV.3.2.4. Beziehungen zum Smog-Mechanismus

In Anwesenheit von Sauerstoff zeigt das GC-Produktspektrum (Abb. 26) ein völlig verändertes Bild. Von den bei der Photolyse ohne Fremdgaszusatz identifizierten Produkten war keines mehr nachweisbar. Hingegen konnten mit Formaldehyd, Nitrosomethan, Nitromethan und Dimethylnitramin Produkte nachgewiesen werden, die ebenfalls deutlich machen, dass bei kürzeren Wellenlängen sowohl N-N als auch C-N Bindungsbruch erfolgt. Während die Bildung des $(CH_3)_2NNO_2$ gleich den Reaktionen 26 bis 35 erfolgen dürfte, wird die Bildung von H_2CO , CH_3ONO und CH_3NO_2 in Analogie zum Smog-Mechanismus ablaufen. Als primärer Schritt kann für alle drei Produkte Reaktion (54) angesehen werden.



Die Reaktionen (55) bis (58) stellen weitere Reaktionsschritte zur Produktbildung dar. Einen Anspruch auf Vollständigkeit des Mechanismus darf hieraus jedoch nicht abgeleitet werden, da in dieser Arbeit nicht auf die Vielzahl der Reaktionsmöglichkeiten des Smog-Mechanismus eingegangen werden kann. Insbesondere ist in dieser Versuchsreihe das mögliche Vorhandensein von OH-Radikalen (153) nicht untersucht worden. Ein vertieftes Verständnis der Reaktionswege des photolysierten DMN in komplizierten Smoggemischen muss einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

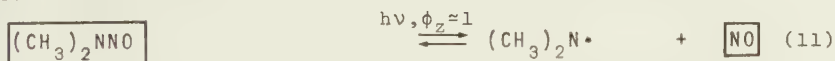
Die in der vorliegenden Arbeit aufgezeigten Ergebnisse können jedoch einen weiteren Schritt - allerdings in der Gesamtheit kaum merkbaren Schritt - auf das Wunschziel der Atmosphärenchemiker darstellen, nämlich die Zeitabhängigkeit in der Atmosphäre zu bestimmen, in der die Vielzahl der Schadstoffe ständig nachgeliefert wird, in der die meteorologischen Bedingungen sich laufend ändern und in der das Sonnenlicht täglich auf neue Schadstoffkonzentrationen trifft.

V. MECHANISMEN

In zusammengefasster Form werden hier alle jene Reaktionsschritte nochmals wiedergegeben, die aufgrund der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse das photolytische Verhalten des DMN mechanistisch erklären. Die analytisch nachgewiesenen Produkte wurden eingerahmt.

V.1. MECHANISMEN BEI EINSTRAHLUNG IN DIE $S_1 \leftarrow S_0$ BANDE

Ohne Fremdgaszusatz



Bei Anwesenheit von Sauerstoff

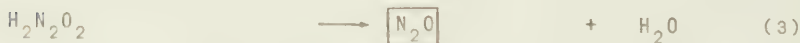
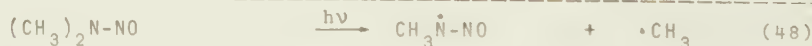
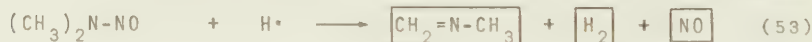
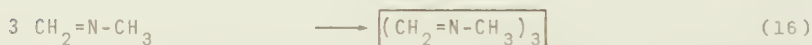


oder der als wahrscheinlicher betrachtete direktere Mechanismus:

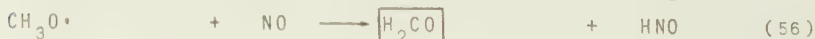
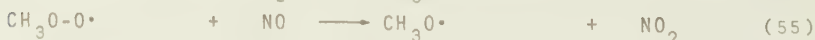
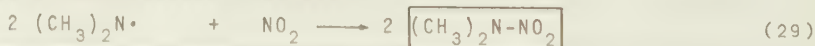


V.2. MECHANISMEN BEI EINSTRALHUNG IN DIE $S_2 \leftarrow S_0$ BANDE

Ohne Fremdgaszusatz



Bei Anwesenheit von Sauerstoff



VI. D A N K

Herr Prof. J. Robert Huber hat die vorliegende Arbeit geleitet und betreut. Mein herzlicher und aufrichtiger Dank gilt nicht nur für seine wertvollen Anregungen, Diskussionen und seinem steten Interesse an meiner Arbeit, sondern auch dem Angebot und der Möglichkeit diese - meine privaten Interessen stark tangierende - Arbeit durchführen zu können.

Den Herren Dr. U. Brühlmann, Dr. E. Hamer und Dr. H. Stafast danke ich für wertvolle Ratschläge, Diskussionen und mannigfache Hilfe.

Meinem Kollegen F. Mandel, der zusammen mit mir die GC-MS Anlagen aufgebaut und betreut hat, gilt für die hervorragende und fruchtbare Zusammenarbeit ein besonderer Dank. Seiner Mithilfe verdanke ich auch die photographischen Abbildungen in der vorliegenden Arbeit.

Mein weiterer Dank gilt allen, die mich durch Hilfe in meiner Arbeit unterstützt haben, insbesondere meinen Kolleginnen und Kollegen aus den Arbeitsgruppen in Konstanz und Zürich: Frau A. Brugger, Frä. M. Hoffmann, Mrs. Dr. M. Maha-

ny, den Herren R. Barreca, J. Opitz und Dr. Na Peng Bo.

Dem Schweizerischen Nationalfonds danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Ein letzter Dank ist an all jene gerichtet, die meinen Weg und meine Entscheidungen bis zum Abschluss dieser Dissertation nie verstanden haben, die für mich somit auch keine Hilfe darstellten, die aber letztendlich doch Toleranz zeigten.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) P.A. Smith und R.N. Loeppky, J. Am. Chem. Soc. 89, 1147 (1967).
- (2) W. Fiddler, J.W. Pensabene, R.C. Doerr und A.F. Wassermann, Nature 236, 307 (1972).
- (3) P.N. Magee und J. Barnes, Br. J. Cancer 10, 114 (1956).
- (4) J.T. Chou und P.C. Jurs, J. Med. Chem. 22, 792 (1979).
- (5) H. Druckrey, R. Preußmann, S. Ivankovic und S. Schmäh, Z. Krebsforsch. 69, 103 (1967).
- (6) R. Preußmann, Handbuch der allgemeinen Pathologie, Bd.6, Teil 6, 421 (1975).
- (7) F. Schmidt, Der Kassenarzt 17, 2522 (1977).
- (8) L.S. Du Plessis, J.R. Nunn und W.A. Roach, Nature 222, 1198 (1969).
- (9) J.W. Roades und D.E. Johnson, Nature 236, 307 (1972).
- (10) W. Lijinsky und S.S. Epstein, Nature 225, 21 (1970).
- (11) G.M. Singer und W. Lijinsky, J. Agric. Food. Chem. 24, 550 (1976).
- (12) Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes der BRD v. 9.8.1977, bga-presse-dienst 16/77.
- (13) G.M. Singer und W. Lijinsky, Nature New Biology 236, 177 (1972).

- (14) L.R. Ember, C&EN, March 31, 20 (1980).
- (15) R. Ross und D.A. Fine, C&EN, Sept. 30, 33 (1976).
- (16) M.R. Smyth, J.G. Osteryoung, P.G. Rowley und S.J. Weininger, Fresenius Z. Anal. Chem. 298, 17 (1979).
- (17) G.M. Singer und W. Lijinsky, J. Agric. Food. Chem. 24, 553 (1976).
- (18) S.S. Hecht, C.B. Chen und D. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 12, 92 (1979).
- (19) E.D. Pellizzari, J.E. Bunch, J.T. Bursey, R.E. Berkley, E. Sawicki und K. Krost, Anal. Lett. 9, 579 (1976).
- (20) D.H. Fine, D.P. Rounbehler, N.M. Belcher und S.S. Epstein, Science 192, 1328 (1976).
- (21) D.H. Fine, D.P. Rounbehler, E. Sawicki, K. Krost und G.A. De Marrais, Anal. Lett. 9, 595 (1976).
- (22) D.H. Fine, D.P. Rounbehler, N.M. Belcher und S.S. Epstein, Science 192, 1328 (1976).
- (23) D. Shapley, Science 191, 268 (1976).
- (24) R.N. Haszeldine und J. Jander, J. Chem. Soc., 691 (1954).
- (25) R.N. Haszeldine und B.J.H. Mattinson, J. Chem. Soc., 4172 (1955).
- (26) W.S. Layne, H.H. Jaffe und H. Zimmer, J. Am. Chem. Soc. 85, 435 (1963).
- (27) D.R. Battiste, L.P. Davis und R.V. Nauman, J. Am. Chem. Soc. 97, 5071 (1975).
- (28) M. Tanaka, J. Tanaka und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 766 (1966).
- (29) Y.L. Chow, Can. J. Chem. 45, 53 (1967).

- (30) H. Tsubomura, K. Kimura, K. Kaya, J. Tanaka und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 417 (1964).
- (31) P. Tarte, J. Chem. Phys. 23, 979 (1955).
- (32) C.E. Looney, W.D. Phillips und E.L. Reilly, J. Am. Chem. Soc. 79, 6136 (1957).
- (33) R.L. Williams, R.J. Pace und G.J. Jeacocke, Spectrochim. Acta 20, 225 (1964).
- (34) I.W. Levin, G.W.A. Milne und T. Axenrod, J. Chem. Phys. 53, 2505 (1970).
- (35) P. Rademacher und W. Lüttke, Spectrochim. Acta 27, 715 (1971).
- (36) P. Rademacher, R. Stolevik und W. Lüttke, Angew. Chem. 80, 842 (1968).
- (37) P. Rademacher und R. Stolevik, Acta Chem. Scand. 23, 660 (1969).
- (38) P. Rademacher und W. Lüttke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 1353 (1974).
- (39) H. Suhr, Chem. Ber. 96, 1720 (1963).
- (40) G.J. Karabatsos und R.A. Taller, J. Am. Chem. Soc. 86, 4373 (1964).
- (41) D.J. Blears, J. Chem. Soc., 6256 (1964).
- (42) R.K. Harris und R.A. Spragg, Chem. Comm., 362 (1967).
- (43) S.M. Glidewell, Spectrochim. Acta 33A, 361 (1977).
- (44) S. Andreadas, J. Org. Chem. 27, 4163 (1962).
- (45) D.W.Scott, G.D. Oliver, M.E. Gross, W.N. Hubbard und H.M. Huffman, J. Am. Chem. Soc. 71, 2293 (1949).

- (46) a) J.G. Aston, J.L. Wood und T.P. Zolki, J. Am. Chem. Soc. 75, 6202 (1953).
b) J.R. Daring und W.C. Harris, J. Chem. Phys. 51, 4457 (1969).
- (47) J.R. Daring und W.C. Harris, J. Chem. Phys. 55, 1735 (1971).
- (48) J.R. Daring, R.W. McNamee, L.B. Knight und W.C. Harris, Inorg. Chem. 12, 804 (1973).
- (49) D.R. Lide, Jr. und D.E. Mann, J. Chem. Phys. 31, 1129 (1959).
- (50) B. Krebs und J. Mandt, Chem. Ber. 108, 1130 (1975).
- (51) A. Guarnieri, F. Rohwer und F. Scappini, Z. Naturforsch. 30a, 904 (1975).
- (52) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- (53) F. Scappini, A. Guarnieri, H. Dreizler und P. Rademacher, Z. Naturforsch. 27a, 1329 (1972).
- (54) T. Kobayashi, Z. Phys. Chem. 97, 269 (1975).
- (55) M.G. White, R.J. Colton, T.H. Lee und J.W. Rabalais, Chem. Phys. 8, 391 (1975).
- (56) J.R. Huber und K. Weiss, unpublizierte Berechnungen mit einem Programm von M.C. Zerner, J.E. Ridley und A.P. Bacon, Guelph University, Kanada (persönliche Mitteilung).
- (57) E. Cowley und J. Partington, J. Chem. Soc., 1255 (1933).
- (58) A.L. McClellan, Tables of Experimental Dipol Moments, W.H. Freeman and Co., San Francisco 1963.
- (59) A.R. Farminer und G.A. Webb, J. Mol. Struct. 27, 417 (1975).

- (60) I.P. Fisher und E. Henderson, Trans. Farad. Soc. 63, 1342 (1967).
- (61) D.M. Golden, R.K. Solly, N.A. Gac und S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 94, 363 (1972).
- (62) R.C. Cass, S.E. Fletcher, C.T. Mortimer, P.G. Quincey und H.D. Springall, J. Chem. Soc., 958 (1958).
- (63) D.H. Fine, F. Rufeh, International Agency for Research on Cancer (I.A.R.C.), Sci. Pub. No.9, Lyon, 40 (1975).
- (64) B.G. Gowenlock, P.P. Jones und R.J. Majer, Trans. Farad. Soc. 57, 23 (1967).
- (65) V.I. Pepekin, R.G. Gafurov, Y.A. Lebedev, L.T. Eremenko, E.M. Sogomonyan und A.Y. Apin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 318, (1973).
- (66) Y.L. Chow, Accounts Chem. Res. 6, 354 (1973).
- (67) E.M. Burgess und J.M. Lavanish, Tetrahedr. Lett., 1227 (1964).
- (68) Y.L. Chow, Tetrahedr. Lett., 2333 (1964).
- (69) H. Ballweg und D. Schmähle, Naturwissensch. 54, 116 (1967).
- (70) Y.L. Chow, M.P. Lau, R.A. Perry und J.N.S. Tam, Can. J. Chem. 50, 1044 (1972).
- (71) M.P. Lau, A.J. Cessna und Y.L. Chow, J. Am. Chem. Soc. 93, 3808 (1971).
- (72) R. Preußmann, Arzneimittelforsch. 14, 769 (1964).
- (73) J. Sander, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 348, 852 (1967).
- (74) J. Polo und Y.L. Chow, J. Nat. Cancer Inst. 56, 997 (1976).
- (75) R.C. Doerr und W. Fiddler, J. Chromatogr. 140, 284 (1977).

- (76) B.G. Gowenlock, J. Pfab und G.C. Williams,
J. Chem. Res. 5, 362 (1978).
- (77) E. Jakubowski und J.K.S. Wan, Mol. Photochem. 5,
439 (1973).
- (78) B.B. Adeleke und J.K.S. Wan, Mol. Photochem. 6,
329 (1974).
- (79) C.H. Bamford, J. Chem. Soc. 12, (1939).
- (80) K. Bretschneider und J. Matz, IARC Sci. Publ. 14,
Lyon, 395 (1976).
- (81) P.L. Hanst, J.W. Spence und S.M. Miller, Environm.
Sci. Technol. 11, 403 (1977).
- (82) J.N. Pitts, Jr., D. Grosjean, K. Van Cauwenberghe,
J.P. Schmid und D.R. Fitz, Environm. Sci. Technol.
12, 946 (1978).
- (83) S.Z. Levine und J.G. Calvert, Chem. Phys. Lett. 46,
81 (1977).
- (84) J.N. Pitts, Jr., Phil. Trans .R. Soc. Lond. A
290, 551 (1979).
- (85) C.R.C. Lindley, J.G. Calvert und H. Shaw,
Chem. Phys. Lett. 67, 57 (1979).
- (86) D.H. Fine, D.P. Rounbehler, E.D. Pellizzari, J.E.
Bunch, R.W. Berkley, J. McCrae, J.T. Bursey, E.
Sawicki, K. Krost und G.A. De Marrais, Bull. Environ.
Contam. Toxicol. 15, 739 (1976)
- (87) R.L. Fisher, R.W. Reiser und B.A. Lasoski, Anal. Chem.
49, 1821 (1977).
- (88) E. Sawicki, T. Belsky, R.A. Friedel, D.L. Hyde, J.L.
Monkman, R.A. Rasmussen, L.A. Ripperton und L.P. White,
Health Lab. Sci. 14, 59 (1977).

- (89) D.P. Rounbehler, J.W. Reisch, J.R. Coombs und D.H. Fine, Anal. Chem. 52, 273 (1980).
- (90) H. Röper, J. Chromatogr. 166, 305 (1978).
- (91) K. Heyns und H. Röper, Tetrahedr. Lett. 10, 737 (1970).
- (92) T.A. Gough und K.S. Webb, J. Chromatogr. 64, 201 (1972).
- (93) E.D. Pellizzari, J.E. Bunch, R.E. Berkley und J.T. Bursey, Biomed. Mass. Spectrom. 3, 196 (1976).
- (94) D.H. Fine und D.P. Rounbehler, J. Chromatogr. 109, 271 (1975).
- (95) D.H. Fine, F. Rufeh, D. Lieb und D.P. Rounbehler, Analyt. Chem. 47, 1188 (1975).
- (96) K.S. Webb und T.A. Gough, J. Chromatogr. 177, 349 (1979).
- (97) G. Grimmer, I.A.R.C., Sci. Pub. No. 29, Lyon, 31 (1979).
- (98) H. Wenker, J. Am. Chem. Soc. 57, 2328 (1935).
- (99) P.A. Leighton, W.A. Perkins und M.L. Renquist, J. Am. Chem. Soc. 69, 1540 (1947).
- (100) C.F.H. Allen, F.W. Spangler und E.R. Webster, Organic Synthesis IV, 433 (1963).
- (101) S. Califano und W. Lüttke, Z. Phys. Chem. 6, 83 (1956).
- (102) R. Scholl, Chem. Ber. 24, 573 (1891).
- (103) J. Hinze und R.F. Curl Jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 5068 (1964).
- (104) E. Schumacher und R. Taubenest, Helv. Chim. Acta 49, 1439 (1966).
- (105) W.E. Bull, J.A. Seaton und L.F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc. 80, 2516 (1958).

- (106) O. Serafimov, H.J. Haink und J.R. Huber, *Rev. Bunsenges. Phys. Chem.* 80, 537 (1976).
- (107) E. Hamer, *J. Chromatogr.* 154, 84 (1978).
- (108) G. Wedler, *Adsorption, Chemische Taschenbücher*, Verlag Chemie (1970).
- (109) J.G. Calvert und J.N. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 780 (1966).
- (110) W.D. Bowman und J.N. Demas, *J. Phys. Chem.* 80, 2434 (1976).
- (111) M. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 51, 3075 (1978).
- (112) G.B. Cox, *J. Chromatogr.* 83, 471 (1973).
- (113) A.R. Mosier und C.E. André, *J. Chromatogr.* 166, 305 (1978).
- (114) T.A. Gough und K.S. Webb, *J. Chromatogr.* 79, 57 (1973).
- (115) D.H. Fine, F. Ruffe und D. Lieb, *Nature* 247, 309 (1974).
- (116) *Chem. Eng. News* 51, 4 (1973).
- (117) Deutsche Forschungsgemeinschaft, *Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen 1978, Mitteilung XIV*, Harald Bold Verlag, (1978).
- (118) G. Eisenbrand und R. Preußmann, *Arzneimittelforsch.* 20, 1513 (1970).
- (119) B. Spiegelhalder, G. Eisenbrand und R. Preußmann, *Angew. Chem.* 90, 379 (1978).
- (120) J.R. Buchholz und R.E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 509 (1963).

- (121) A.F. Hollemann und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 481 (1976).
- (122) T. Ischiwata, H. Akimoto und I. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 21, 322 (1973).
- (123) J.L. Anderson, U.S. Patent 2, 729, 679, Jan. 3, (1956).
- (124) T.M. Putvinskaya, M.M. Dymchenko und A.M. Starodubtsev, Zh. Prikl. Khim 37, 2764 (1964).
- (125) S. Gordon, W. Mulac und P. Nagia, J. Phys. Chem. 75, 2087 (1971).
- (126) G. Hancock, W. Lange, M. Lenzi und K.H. Welge, Chem. Phys. Lett. 33, 168 (1975).
- (127) R. Lesclaux und M. Demissy, Nouv. J. Chem. 1, 443 (1977).
- (128) R.K.M. Jayanty, R. Simonaitis und J. Heicklen, J. Phys. Chem. 80, 433 (1976).
- (129) H. Gesser, J. Am. Chem. Soc. 77, 2626 (1955).
- (130) S.Z. Levine und J.G. Calvert, Chem. Phys. Letters 46, 81 (1977).
- (131) J.Q. Adams, S.W. Nicksic und J.R. Thomas, J. Chem. Phys. 45, 654 (1966).
- (132) E.C. Tuazon, A.M. Winer, R.A. Graham, J.P. Schmid und J.N. Pitts, Jr., Environ. Sci. Technol. 12, 954 (1978).
- (133) G. Schroll, R.G. Cooks, P. Klemmensen und S.-O. Lawesson, Ark. Kem. 28, 413 (1967).
- (134) A.H. Lambertsen und H.M. Yusuf, J. Chem. Soc. (C), 397 (1969).

- (135) S. Bulusu, T. Axenrod und G.W.A. Milne, Org. Mass. Spectrom. 3, 13 (1970).
- (136) D.C. Baulch, D.D. Prysdale und D.G. Horne, "High Temperature Reaction Rate Data", No. 5, The University, Leeds, 1970.
- (137) A. Mathias und H.J. Schiff, J. Chem. Phys. 36, 1509 (1962); 37, 924 (1962).
- (138) J. Heicklen und D. Cohen, "Advances in Photochemistry", Interscience-Wiley, New York, 5, 157 (1968).
- (139) F. Kaufman und J.R. Kelso, Discuss. Faraday Soc. 37, 26 (1964).
- (140) F.O. Rice und C.J. Grelecki, J. Am. Chem. Soc. 79, 2679 (1957).
- (141) J. Collin, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 23, 200 (1954).
- (142) J. G. Calvert, S.S. Thomas und P.L. Hanst, J. Am. Chem. Soc. 82, 1 (1960).
- (143) H.E. Van den Bergh und A.B. Callear, Trans. Farad. Soc. 67, 2017 (1971); G. Pratt und I. Veltman, J. Chem. Soc. Farad. Trans.1, 70, 1840 (1974); A.H. Laufer und A.M. Bass, Int. J. Chem. Kinetics 7, 639 (1975).
- (144) M.J. Christie, Proc. Roy. Soc. A 249, 248 (1958).
- (145) F.C. James und J.P. Simons, Int. J. Chem. Kinetics 6, 887 (1974).
- (146) H.S. Tan, F.W. Lampe, J. Phys. Chem. 76, 3303 (1972).
- (147) D.E. Hoare, Can. J. Chem. 40, 2012 (1962).
- (148) A. Maschke, B.S. Shapiro und F.W. Lampe, J. Am. Chem. Soc. 86, 1929 (1964).
- (149) M.J. Christie und C.J. Matthews, Trans. Farad. Soc. 72, 1652 (1976).

- (150) L. Blatt und B.G. Gowenlock, Trans. Farad. Soc. 56,
682 (1960).
- (151) T. Johnston und J. Heicklen, J. Phys. Chem. 70,
3088 (1966).
- (152) J.R. Majer, S-A.M.A. Naman und J.C. Robb, J. Chem.
Soc. B, 93 (1970).
- (153) J. Heicklen, "Atmospheric Chemistry", Academic Press,
New York, (1976).

L E B E N S L A U F

Am 17. März 1949 wurde ich, Georg Geiger, in Konstanz (Bundesrepublik Deutschland) geboren. In Konstanz besuchte ich die Grund- und Sekundarschule. Nach einer dreieinhalbjährigen Berufslehre als Chemielaborant in der Industrie besuchte ich in Stuttgart eine Fachschule zum Chemotechniker.

Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Technischen Fachhochschule Berlin, Fachrichtung Technische Chemie. Nach Abschluss des Vorexamens zum Chemie-Ingenieur wechselte ich 1972 mit Genehmigung des Kultusministeriums Baden-Württemberg an die Universität Heidelberg. 1973 immatrikulierte ich mich dann an der Universität Konstanz im Fachbereich Chemie, wo ich im Dezember 1978 das Diplom im Fach Chemie erwarb.

Den experimentellen Teil meiner im Januar 1978 an der Universität Konstanz begonnenen Dissertation schloss ich im September 1980 an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich ab. Diplomarbeit und Dissertation standen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Robert Huber, dem ich im Oktober 1979 an die Universität Zürich folgte, wo ich bis September 1980 am Physikalisch-Chemischen Institut als Assistent beschäftigt war.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen, Übungen und Praktika bei den Herren Professoren und Dozenten: Berke, Böger, Bömmel, Brickmann, Brintzinger, Brühlmann, Daltrozzo, Depmeier, Engels, Felsche, Fischer, Florey, Hamer, Heinzelmann, Huber, Hutzenlaub, Korn, Markl, Mengel, Neubauer, Pfeleiderer, Rathmayer, Schmid, Spalinger, Sund und Wagnière.

